

respectivamente em 22 ns e 15 ns no máximo. Para maiores defasagens o erro será portanto relativamente menor.

O método proposto foi neste caso utilizado para fins específicos de um experimento de tempo de voo, mas logicamente ele pode ser utilizado para outras finalidades onde se necessita de pulsos com defasagem conhecida com alta precisão na faixa de tempo maiores que microsegundos (μ s). Aliás essa limitação de tempo se deve ao microprocessador 8085, o uso de microprocessadores mais velozes poderia estender o limite de tempo para valores menores que μ s respeitando é claro atrasos introduzidos pelos demais componentes. Neste trabalho também referimos ao uso do microcomputador Telemática (TSI-1000, que é um sistema de configuração bastante limitada, porém quaisquer outros microcomputadores podem ser utilizados, bastando ter um canal de E/S. Além disso os "componentes" usados na inversão, no caso 7400 ou 7404, são encontrados em qualquer loja de eletrônica e a preços irrisórios.

Como hoje em dia os microcomputadores já tem o seu uso bastante difundido em laboratórios de química e física, com um pouco de conhecimento de linguagem ASSEMBLER, esta técnica pode ser implantada com facilidade e baixo custo, desde que o uso de microcomputador esteja disponível. Entretanto se o pesquisador já dispõe de outras fontes de trens de pulsos, o método de geração de dois trens de pulsos com defasagem precisa pode ser ainda utilizado bastando alimentar diretamente o compo-

nente "QUAND NAND 7400" e seguindo o procedimento descrito. Neste caso fica eliminada a etapa de geração de pulsos por microcomputados.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP (Físico-Química 84/1679-2) e ao CNPq (40.5714/84-FA).

REFERÊNCIAS

- ¹ Kennerly, R.E.; Bonham, R.A.; Phys. Rev. (1978) *A17*, 1844.
- ² Khakoo, M.A.; Srivastava, S.K.; J. Phys. B. (1985) *18*, 2525.
- ³ Telemática Sistemas Inteligentes Ltda., São Paulo, SP.
- ⁴ Millman, J.; Halkias, C.C.; "Integrated Electronics: Analog and Digital Circuits and Systems", McGraw-Hill Kogakusha, LTD., Tokyo, 1972.
- ⁵ Malmstadt, H.V.; Enke, C.G.; Crouch, S.R.; "Electronics and Instrumentation for Scientists", The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Menlo Park, California, 1981.
- ⁶ "PEM TSI-1000 - Manual de operações", Telemática Sistemas Inteligentes Ltda., São Paulo, SP.

NOTAS TÉCNICAS

SISTEMAS PARA CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES HEXÂNICAS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS

Maria Lúcia Ribeiro, Aerovaldo Del'Acqua, Romeu Magnani e Maria Hosana Conceição

Instituto de Química - UNESP; C. Postal 174; 14.800 - Araraquara (SP).

(recebido em 13/10/86 - cópia revisada recebida em 29/7/87)

ABSTRACT

Concerning the fundamental importance of extract concentration step for pesticide residue analysis, the efficiency of two reducing hexane solution volumes systems has been investigated for two concentration levels. In one of the systems, it has been used a modified flask joined to rotatory evaporator. In the other one it has been used a Kuderna Danish tube attached to a micro Snyder column. The recuperation data were treated by statistical analysis (t test). The results indicate that there are no significant differences between the two systems and the two concentration levels for each organochlorine pesticide in the experimental conditions investigated.

INTRODUÇÃO

Os procedimentos analíticos para a análise de resíduos de pesticidas envolvem de modo geral quatro etapas principais: extração, "clean-up" dos extratos, concentração dos extratos e análise cromatográfica.

A execução experimental de cada uma destas etapas deve obedecer aos rigorosos critérios analíticos, que compreendem desde a amostragem e limpeza da vidraria, até a otimização do cromatógrafo.

É possível observar que os trabalhos publicados nesta área não abordam com detalhes a etapa de concentração dos extratos. Dois sistemas são comumente citados para efetuar a concentração de soluções: o concentrador Ku-

derna-Danish (KD) e o evaporador rotatório (E.R.), mas a grande maioria das publicações não indica as condições reais de trabalho, tais como: temperatura do banho, pressão da trompa, tempo gasto na concentração dos extratos, etc.

Uma das primeiras aplicações do sistema KD no estudo de resíduos é relatada por Gunther et alii¹, para concentração de extratos benzênicos, ao propor uma metodologia para análise de Aramita onde volumes correspondentes a 200 ml de benzeno são concentrados a cerca de 3 ou 5 ml em um tempo de aproximadamente 30 minutos, sem perdas do acaricida. Entretanto, quando a coluna de Snyder não é usada durante a evaporação, os resultados indicam grandes e variáveis perdas do princípio ativo.

Experiências com várias técnicas e equipamentos para evaporação de soluções de pesticidas organoclorados com éter de petróleo² indicam que severas perdas podem ocorrer quando as soluções são concentradas a volumes iguais ou inferiores a 0,5 ml. Entretanto, cerca de 10 ml de solução pode ser rapidamente concentrada a 0,1-0,3 ml sem perda de pesticida, conectando diretamente uma micro-coluna de Snyder a tubos de K.D. e evaporando em um banho de água. Quando se usa esta técnica, a solução não pode ser evaporada até a secura; um volume mínimo de 0,1 a 0,3 ml deve ser obtido após o resfriamento da coluna.

Ao enfatizar que a etapa que consome um tempo razoável na análise de resíduos é a concentração de soluções a pequenos volumes, Beroza³ propõe o uso de um bloco de alumínio e um equipamento acessório capaz de concentrar várias soluções simultaneamente sem tomar a atenção do analista. Foram estudadas soluções de pesticidas organoclorados em três solventes: pentano, hexano e benzeno, obtendo-se excelentes valores de recuperação.

Um amplo estudo sobre as perdas de pesticidas durante a preparação da amostra, considerando separadamente as etapas de filtração, partição, concentração e evaporação foi feito usando ¹⁴C marcado em γ -HCH, p,p'-DDT e dieldrin como inseticidas representativos. Um procedimento padrão para extratos de solo é descrito em cinco diferentes sistemas de solventes e indicado como guia para extratos de plantas e animais⁴.

Com o objetivo de usar as vantagens do evaporador rotatório (evaporação rápida sob vácuo e aquecimento suave) sobre outros métodos para concentrar solventes orgânicos, um balão especial para coletar, concentrar e calibrar o volume final de extratos é descrito⁵ para ser empregado nas análises de resíduos.

Outros sistemas especiais para evaporação de soluções de pesticidas estão registradas na literatura^{6,7}. Um soxhlet modificado⁸ permite a extração e evaporação simultânea do extrato sem perdas do solvente o que é interessante do ponto de vista econômico além de evitar contaminação ambiental.

A eficiência de procedimentos de concentração para recuperação de soluções hexânicas de isômeros de hexaclorociclohexano, foi estudada⁹ usando-se um sistema K.D. clássico e um sistema K.D. adaptado a uma coluna de Snyder modificada. Os resultados de recuperação obtidos para o primeiro método, variaram de 45,0 a 98,1%

e no segundo método variaram de 79,7 a 100,4%, trabalhando-se em seis diferentes concentrações, indicando excelente performance do último sistema. As evaporações foram realizadas partindo-se de 200 ml de solução-padrão em n-hexano e concentrando-as até 2,0 ml. A aplicação do teste de Snedecor aos resultados de recuperação para os quatro isômeros, mostrou que o procedimento proposto independe das concentrações estudadas para cada isômero.

Considerando a importância fundamental que a etapa de concentração de extratos hexânicos tem na análise de resíduos de pesticidas, este trabalho dá continuidade ao estudo da eficiência de procedimentos para a concentração de soluções hexânicas de pesticidas organoclorados. A partir de uma seleção preliminar¹⁰, dois sistemas foram escolhidos para realizar este estudo, empregando soluções padrões em n-hexano de sete pesticidas organoclorados. O teste t de Student foi empregado para efetuar a comparação estatística, porque o trabalho foi desenvolvido em dois níveis de fortificação.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Sistemas para concentração

a) Evaporador rotatório conectado a um balão de 100 ml cuja parte inferior termina em 2 estágios, calibrado para 5,0 e 1,0 ml respectivamente (Figura 1), em banho a 56°C e pressão de 20-22 mm Hg.

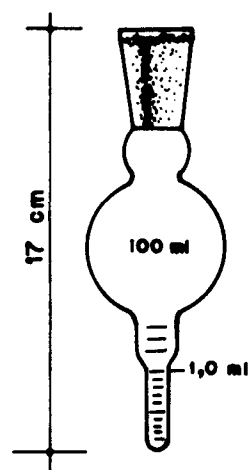


FIGURA 1

A idéia de construir este tipo de balão em nosso laboratório, surgiu ao se testar o balão descrito por May e col.⁵ e ter sido encontrada dificuldade na calibração do volume final do extrato. A modificação introduzida, permite efetuar leituras reprodutíveis do volume final do concentrado.

b) Micro-coluna de Snyder, adaptada a um tubo de K.D. de 25,0 ml (Figura 2) em banho a 80°.

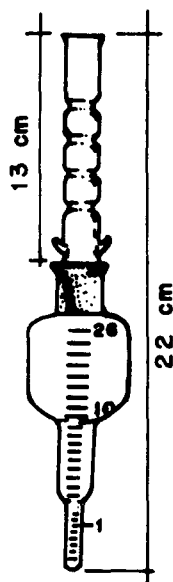


FIGURA 2

2.2. Cromatógrafo a gás, modelo CG-35370, equipado com detectores de captura de elétrons, fontes de ^3H e ^{63}Ni e uma coluna de vidro de 180 cm de comprimento, 0,25 cm de diâmetro externo, empacotada com 1,5% de OV-17 e 1,95% QF-1, sobre Chromosorb WHP (100/120).

As condições de trabalho estão sumarizadas a seguir:

t° detector	214-216 $^\circ$ (^3H)	250-260 $^\circ$ (^{63}Ni)
t° injetor	210 $^\circ$	210-220 $^\circ$
t° coluna	196 $^\circ$	186 $^\circ$
fluxo de gás de arraste (N_2 , U.P.)	40 ml/min.	40 ml/min.
velocidade do papel	6 mm/min.	6 mm/min.
sensibilidade	3×10^{-7}	1×10^{-8}

2.3. Reagentes

a) α e γ -HCH, heptacloro, aldrin, p,p'-DDE, endrin e p,p'-DDT foram fornecidos pela Environmental Protection Agency (EPA). Estas substâncias tem teor de pureza maior do que 98%.

b) n-hexano, grau pesticida, procedência Grupo Química.

n-hexano p.a., foi purificado segundo procedimento previamente descrito¹¹.

c) isooctano, p.a., foi purificado por destilação fracionada em coluna de Vigreux de 110 cm de comprimento; o destilado coletado na faixa de ebulição entre 78-79 $^\circ$ foi testado cromatograficamente.

d) soluções padrões: as soluções estoques, intermediárias e de trabalho foram preparadas¹² em isooctano.

As soluções de trabalho foram preparadas em duas concentrações A e A' ($A' = 1/2A$) discriminadas na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração das Soluções de Pesticidas Organoclorados

Pesticida	Concentração da Solução ($\mu\text{g/ml}$)	
	A	A'
γ -HCH	120×10^{-3}	60×10^{-3}
α -HCH	120×10^{-3}	60×10^{-3}
heptacloro	320×10^{-3}	160×10^{-3}
aldrin	80×10^{-3}	40×10^{-3}
p,p'-DDE	200×10^{-3}	100×10^{-3}
endrin	300×10^{-3}	150×10^{-3}
p,p'-DDT	480×10^{-3}	240×10^{-3}

2.4. Procedimento Experimental

A 1,0 ml de solução A (ou A') contida no balão do sistema 2.1.a (ou no tubo de K.D. do sistema 2.1.b), foram adicionados 14,0 ml de n-hexano. A solução resultante foi homogeneizada e 5,0 μl foram injetados no cromatógrafo. Esta solução foi submetida à concentração até pouco mais de 1 ml e o volume exato (1,0 ml) foi obtido com o auxílio da passagem de uma suave corrente de nitrogênio. Adicionou-se, então, 14,0 ml de n-hexano e 5,0 μl da solução homogeneizada foram novamente analisados cromatograficamente.

Para cada um dos sistemas em estudo (2.1.a e 2.1.b) e para cada solução padrão, as análises de recuperação foram efetuadas doze vezes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os níveis de fortificação em $\mu\text{g/g}$ de cada pesticida estão indicados na Tabela 2 e foram calculados tendo como base o volume final de solução (1,0 ml de solução padrão + 14,0 ml de n-hexano = 15,0 ml) a ser testada. O interesse em se trabalhar com volumes desta ordem está diretamente relacionado ao desenvolvimento de métodos em pequena escala que tem sido objeto de nosso trabalho^{13,14}.

Os valores percentuais de recuperação obtidos quando se emprega o sistema 2.1.a em dois níveis de fortificação (Tabela 2), variaram entre um mínimo de 74 e um máximo de 115. Para o sistema 2.1.b também em dois níveis de fortificação, estes valores se localizaram entre 76 e 111 (Tabela 3). Estes dados, visualizados separadamente, indicam uma boa performance dos dois sistemas, compatíveis com os resultados da literatura.

Com o objetivo de comparar inicialmente a eficiência da recuperação nos dois níveis de fortificação, para cada sistema, estes dados foram submetidos a uma análise estatística, considerando cada pesticida como um evento independente. Para isto, foram calculadas as médias ($\bar{M}$) e os desvios padrões (S), que estão apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Análise dos Dados* de Recuperação (sistema 2.1.a) entre as soluções A e A'

Pesticidas	Nível de Fortificação ($\mu\text{g/g}$)	Intervalo de Recuperação (%)	Média ($\bar{M}$)	Desvio Padrão (S)	t
α -HCH	8,0	88-104	95,3	4,36	0,23 ^{ns}
	4,0	84-106	95,8	6,26	
γ -HCH	8,0	93-107	97,2	3,71	0,10 ^{ns}
	4,0	83-106	97,0	6,21	
Heptacloro	10,7	88-104	93,0	6,25	0,51 ^{ns}
	5,4	85-104	94,3	6,11	
Aldrin	10,7	85-104	94,5	5,33	0,35 ^{ns}
	5,4	81-102	93,3	6,21	
p,p'-DDE	13,3	84-103	94,2	6,99	0,56 ^{ns}
	6,7	74-112	96,3	11,4	
Endrin	20	91-115	99,9	5,90	1,23 ^{ns}
	10	87-110	95,8	10,1	
p,p'-DDT	32	86-103	95,5	5,10	1,01 ^{ns}
	16	84-115	98,5	8,83	

* Correspondentes a 12 análises

ns = não significativo (t = 2,20 ao nível de 5%)

Tabela 3. Análise dos Dados* de Recuperação (sistema 2.1.b) entre as soluções A e A'

Pesticidas	Nível de Fortificação ($\mu\text{g/g}$)	Intervalo de Recuperação (%)	Média ($\bar{M}$)	Desvio Padrão (S)	t
α -HCH	8	83-104	92,8	6,08	0,11 ^{ns}
	4	82-104	93,1	6,71	
γ -HCH	8	86-101	94,0	4,49	0,55 ^{ns}
	4	86-107	95,2	6,09	
Heptacloro	10,7	82-102	93,6	5,68	0,41 ^{ns}
	5,4	76-105	92,4	8,38	
Aldrin	10,7	84-101	92,2	6,18	0,99 ^{ns}
	5,4	80-112	95,6	10,1	
p,p'-DDE	13,3	77-107	93,3	8,96	0,30 ^{ns}
	6,7	82-111	93,2	8,01	
Endrin	20	86-109	96,4	6,16	0,71 ^{ns}
	10	82-104	94,6	6,18	
p,p'-DDT	32	79-112	98,0	8,22	0,73 ^{ns}
	16	86-102	96,0	4,71	

* Correspondentes a 12 análises

ns = não significativo (t = 2,20 ao nível de 5%)

A aplicação do teste t de Student forneceu valores entre 0,10 (γ -HCH) e 1,01 (p,p'-DDT) alinhados na Tabela 2 para o sistema 2.1.a e valores entre 0,30 (p,p'-DDE) e 0,99 (aldrin) para o sistema 2.1.b apresentados na Tabela 3.

Estes resultados foram calculados através da fórmula 1 e considerados não significativos quando comparados com o valor de t, tabelado ($t = 2,20$ ao nível de 5% e 22 graus de liberdade).

$$t = \frac{|\bar{M}_A - \bar{M}_{A'}|}{s\sqrt{2/N}} \quad (1)$$

onde: $\bar{M}_A$ = média para os dados da conc. A
 $\bar{M}_{A'}$ = média para os dados da conc. A'
 S_A = desvio padrão para os dados da conc. A
 $S_{A'}$ = desvio padrão para os dados da conc. A'
 N = número de análises

$$s^2 = \frac{(N-1)S_A^2 + (N-1)S_{A'}^2}{2N - 2}$$

Portanto, não foi possível comprovar uma diferença significativa na eficiência da recuperação nas duas concentrações estudadas para cada sistema; em consequência, os valores de recuperação nos dois níveis de fortificação puderam ser agrupados com o objetivo de comparar agora, a recuperação dos sete pesticidas organoclorados, nos dois sistemas de concentração.

O tratamento estatístico forneceu novos valores para as médias ($\bar{M}$), para os desvios padrões (S') e para t, que estão indicados na Tabela 4.

Tabela 4. Análise dos Dados* de Recuperação entre os sistemas 2.1.a e 2.1.b.

Pesticidas	Média ($\bar{M}$)		Desvio Padrão (S')		t
	2.1.a	2.1.b	2.1.a	2.1.b	
α -HCH	95,6	92,9	5,28	6,26	1,61 ^{ns}
γ -HCH	97,1	94,6	5,00	5,27	1,69 ^{ns}
Heptacloro	93,7	93,0	6,08	7,03	0,37
Aldrin	94,9	93,9	5,68	8,38	0,48
p,p'-DDE	95,2	93,3	9,33	8,31	0,75
Endrin	97,2	95,5	8,39	6,11	0,80
p,p'-DDT	97,0	97,0	7,22	6,63	0,00 ^{ns}

* Correspondentes a 24 análises

ns = não significativo ($t = 2,07$ ao nível de 5%)

Os valores de t calculados conforme fórmula¹, estão localizados entre 0,00 (p,p'-DDT) e 1,69 (γ -HCH) inferiores ao valor tabelado ($t = 2,07$, ao nível de 5% e 46 graus de liberdade). Estes resultados sugerem que os dois sistemas apresentam um comportamento análogo, na concentração de soluções hexânicas dos pesticidas organoclorados, nas condições experimentais explicitadas.

Outros parâmetros podem ser considerados, para a escolha do sistema a ser usado tais, como: disponibilidade, facilidade de limpeza e tempo gasto na concentração. Em relação aos dois últimos critérios, o sistema evaporador rotatório 2.1.a é mais conveniente, pois é necessário lavar apenas o "balão modificado" e gasta-se um tempo cerca de duas vezes menor do que quando se utiliza o sistema K.D.

Pretende-se, agora, ampliar a faixa de diluição das soluções padrões de pesticidas organoclorados, trabalhando-se com teores de fortificação inferiores aos até agora testados, no sentido de se aproximar mais dos níveis detectados em amostras reais e dos limites permitidos pela legislação brasileira.

REFERÊNCIAS

- Gunther, F.A.; Blinn, R.C.; Kolbezen, M.J.; Barkley, J.H.; Anal. Chem. (1951) 23, 1835.
- Burke, J.A.; Mills, P.A.; Bostwick, D.C.; J. Assoc. Off. Anal. Chem. (1966) 49, 999.
- Beroza, M.C.; Bowman, M.C.; Anal. Chem. (1967) 39, 1200.
- Chiba, M.; Morley, H.; J. Assoc. Off. Anal. Chem. (1968) 51, 55.
- May, T.W.; Stalling, D.L.; Anal. Chem. (1979) 51, 169.
- Solomon, J.; Anal. Chem. (1979) 51, 1861.
- Puchwein, G.; Anal. Chem. (1981) 53, 544.
- Voss, G.; Blass, W.; Analyst (1973) 98, 811.
- Malaiyandi, M.; J. Assoc. Off. Anal. Chem. (1978) 61, 1459.
- Ribeiro, M.L.; Del'Acqua, A.; Minelli, E.V.; Cienc. Cultura (1985) 37 (7, supl.), 548.
- Ribeiro, M.L.; Del'Acqua, A.; Monfardini, J.L.; Cienc. Cultura (1983) 35 (7, supl.), 494.
- Analytical Reference Standards and Supplemental Data: The Pesticides and Industrial Chemical Repository. Prepared by ICAIR Life Systems. Inc. Las Vegas, U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring Systems Laboratory (1984).
- Ribeiro, M.L.; Del'Acqua, A.; Monfardini, J.L.; David, J.N.; Ecl. Quím. (1983) 8, 21-27.
- Ribeiro, M.L.; Villas Boas, C.P.T.; Del'Acqua, A.; Cienc. Cultura (1986) 38 (7, supl.), 465.