



Marina Alexandra da Silva Bernardino

Licenciada em Química Aplicada

Amostradores Passivos: Implementação e Validação em águas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Bioorgânica

Orientador: Dr. Vítor Vale Cardoso

Co-orientador: Professora Doutora Elvira Gaspar

Júri:

Presidente: Professor Doutor António Jorge Dias Parola

Arguente: Professor Doutor João António Baptista Oliveira

Vogal: Dr. Vítor Manuel do Vale Cardoso.



Setembro 2017



Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologias



Marina Alexandra da Silva Bernardino

Licenciada em Química Aplicada

Amostradores Passivos: Implementação e Validação em águas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre
em Química Bioorgânica

Orientador: Dr. Vítor Cardoso, EPAL

Co-orientador: Professora Doutora Elvira Gaspar, FCT/UNL

Amostradores Passivos: Implementação e Validação em águas

Copyright © 2017 por Marina Alexandra da Silva Bernardino, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Resumo

Esta Dissertação Mestrado resultou de um protocolo de colaboração estabelecido entre a Empresa Portuguesa de Águas Livres, SA (EPAL) e a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL), tendo como objectivo e monitorização identificação de compostos orgânicos existentes em águas, nomeadamente Pesticidas e Compostos Orgânicos Voláteis, usando amostradores passivos. A presente dissertação de mestrado teve como objectivo o desenvolvimento dos procedimentos analíticos, no que respeita à preparação de amostras, identificação e quantificação de compostos orgânicos em águas por GC/MS. Os amostradores passivos usados nesta tese foram: o SPMD, o POCIS-Pesticida e o POCIS-Fármaco.

A primeira parte do trabalho consistiu na optimização de um processo de extracção pelo sistema ASE, para os amostradores passivos em estudo.

A condição óptima de extracção pelo sistema ASE para o amostrador SPMD foi realizada à temperatura de 70 °C, com a mistura de solventes hexano e acetona (5:1). Quanto ao amostrador POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco verificou-se que a condição óptima de extracção no sistema ASE foi à temperatura ambiente, com a mistura de solventes diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1), com fluxo de 1 mL/min.

Posteriormente, os amostradores passivos foram colocados em áreas de interesse da EPAL, como reservatórios de água de consumo e zonas de captação para produção de água para consumo humano, sendo posteriormente analisados por GC/MS, em modo SIM e *Full scan*, para a análise de pesticidas e outros compostos orgânicos, respectivamente.

Quanto à monitorização de pesticidas nestes locais, verificou-se que o amostrador SPMD conseguiu capturar os pesticidas Molinato e Metalaxil, em águas superficiais e em reservatórios de água de consumo. Os amostradores POCIS capturaram essencialmente pesticidas triazínicos nos reservatórios de água, sendo que ainda conseguiu capturar os pesticidas Molinato e Metalaxil em águas superficiais.

Por outro lado, relativamente aos compostos orgânicos em águas, constatou-se que nos reservatórios de água os amostradores POCIS possuem afinidade para compostos formados durante o processo de desinfecção das águas.

Por último, o amostrador SPMD foi ainda analisado por SPME-GC/MS para a análise de compostos orgânicos voláteis, capturando essencialmente subprodutos de desinfecção das águas com cloro.

Palavras-chave: Amostradores passivos, POCIS, SPMD, ASE, Compostos orgânicos voláteis, pesticidas, SPME, GC/MS.

Abstract

This dissertation was the result of a collaboration protocol established between the EPAL, SA and the Faculty of Science and Technology of the New University of Lisbon (FCT / UNL), with the objective of identifying existing organic compounds in water, namely Pesticides and Volatile Organic Compounds, using passive samplers. The aim of this dissertation was to develop analytical procedures for the preparation of samples, identification and quantification of organic compounds in water by GC / MS. The passive samplers used in this thesis were: the SPMD, the POCIS-Pesticide and the POCIS-Drug.

The first part of the work consisted in the optimization of an extraction process by the ASE system, for the passive samplers under study.

The better ASE extraction conditions for the SPMD sampler were carried out at 70 ° C with the solvent mixture hexane and acetone (5: 1). As for the POCIS-Pesticide sampler and POCIS-Drug, it was verified that the better extraction condition in the ASE system was at room temperature, with the solvent mixture dichloromethane: toluene: methanol (5: 1: 1), flowing 1 mL/min.

Subsequently, the passive samplers were placed in EPAL areas of interest, such as drinking water reservoirs and catchment areas for the production of water for human consumption, and then analyzed by GC / MS in SIM mode and Full scan for the analysis of pesticides and other organic compounds, respectively.

Concerning the monitoring of pesticides at these sites, it was verified that the SPMD sampler was able to capture Molinate and Metalaxil pesticides in surface waters and in drinking water reservoirs. POCIS samplers captured triazine pesticides in water reservoirs and were able to capture Molinate and Metalaxil pesticides in surface water.

On the other hand, in relation to the organic compounds in waters, it was verified that in the water reservoirs the POCIS samplers have affinity for compounds formed during the water disinfection process.

Finally, the SPMD sampler was further analyzed by SPME-GC / MS for the analysis of volatile organic compounds capturing disinfection by-products from the chlorinated waters.

Keywords: Passive samplers, POCIS, SPMD, ASE, Volatile Organic Compounds, pesticides, SPME, GC/MS.

Agradecimentos

Este espaço é dedicado a todos aqueles que deram a sua contribuição para que esta dissertação fosse realizada. A todos eles deixo aqui o meu sincero agradecimento.

A realização desta dissertação marca o termo de uma importante etapa da minha vida, por isso gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram de forma decisiva para a sua concretização.

Ao Dr. Vítor Cardoso, orientador deste trabalho, quero agradecer o apoio científico e acompanhamento, todos os estímulos e desafios ao longo da realização deste, bem como as críticas e sugestões relevantes feitas durante a orientação. Agradeço ainda a forma harmoniosa e acolhedora com que me recebeu na EPAL, a todas as conversas e momentos divertidos pelo qual me fez passar, que contribuiu para o meu desenvolvimento pessoal e profissional. Não podia ter escolhido melhor orientador para esta importante etapa da minha vida.

À Prof. Elvira, orientadora interna, pela sua disponibilidade e interesse neste trabalho, bem como a todo o apoio e aconselhamento durante a realização deste.

À EPAL, expresso a minha gratidão, em particular à Eng^a. Maria João Benoliel, que permitiu a colaboração com a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a realização deste trabalho.

À restante Equipa de Química Orgânica: Dr. Alexandre Rodrigues, Dra. Ana Penetra, Dra. Ana Neto, Dra. Cristina Correia, António Pato, João Rodrigues, Marta Loureiro, Vânia Constantino, Júlia Robalo e Elidiane Ferrer pela forma acolhedora com que me receberam um muito obrigado por tudo. Não podia também de deixar de agradecer às outras pessoas que também fizeram parte do meu percurso no laboratório e se encontraram mais próximas de mim ao longo deste processo, nomeadamente ao Pedro Mendes, Inês Duarte, Patrícia Antunes, Salomé Fletcher, (a equipa dos “estagiários”) por todos os conhecimentos transmitidos, pela ajuda, boa disposição e principalmente pela amizade criada.

Um muito obrigado também à minha amiga Raquel por toda a amizade, carinho e motivação, por estar sempre presente e por me proporcionar momentos de alegria e muito apoio ao longo deste tempo.

Quero agradecer também, ao meu amigo Renato Salgueiro, por todo o apoio que me deu no decorrer desta tese, inclusive todo o carinho, amizade e simpatia com que sempre me motivou e claro por todos os jogos de futebol que fez questão de me levar a ir ver ao estádio da luz.

Por último, mas não menos importante, à minha família especialmente aos meus pais, irmã, tio e avós, por todo o apoio que me deram ao longo desta dissertação, por estarem presentes nos bons e maus momentos e principalmente por acreditarem em mim. Sem eles, não teria sido possível a concretização deste objetivo.

Índice

RESUMO	I
ABSTRACT	III
AGRADECIMENTOS	V
ÍNDICE	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
ÍNDICE DE GRÁFICOS	XXIII
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XXV
1. EPAL – EMPRESA PORTUGUESA DE ÁGUAS LIVRES	1
1.1. DESCRIÇÃO GERAL	1
1.2. LABORATÓRIO DE ANÁLISES DE ÁGUA DA EPAL	4
2. INTRODUÇÃO	5
2.1. QUALIDADE DA ÁGUA	5
2.1.1. <i>Pesticidas</i>	6
2.1.1.1. Classificação de pesticidas	7
➤ Insecticidas	7
➤ Fungicidas	9
➤ Herbicidas	9
2.1.1.2. Origem e destino dos pesticidas no meio ambiente	13
2.1.1.3. Efeito dos pesticidas na saúde humana	14
2.1.2. <i>Compostos Orgânicos Voláteis</i>	17
2.2. AMOSTRAGEM	20
2.2.1. <i>Amostragem Pontual</i>	20
2.2.2. <i>Amostradores Passivos</i>	21
2.2.2.1. SPMD	26
2.2.2.2. POCIS	29
2.3. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA	33
2.3.1. <i>Extração acelerada com solvente - ASE</i>	33
2.3.1.1. Princípios gerais do sistema ASE	36
2.3.1.2. Comparação do sistema ASE com outras técnicas de extração	38
2.3.2. <i>Extração líquido-líquido- ELL</i>	39
2.3.1. <i>Extração em fase sólida- SPE</i>	40
2.3.2. <i>Microextração em fase sólida- SPME</i>	42
2.3.2.1. Princípios Gerais	42

2.3.2.2.	Fibra de SPME	43
2.3.3.	<i>TurboVap</i>	45
2.4.	ANÁLISE	46
2.4.1.	<i>Cromatografia</i>	46
2.4.1.1.	Nota Introdutória	46
2.4.1.2.	Cromatografia Gasosa	47
2.4.1.3.	Princípios Gerais na Cromatografia Gasosa.....	47
2.4.1.4.	Instrumentação	52
2.4.2.	<i>Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massa</i>	58
2.4.3.	<i>Princípios Gerais</i>	59
2.5.	VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS.....	62
2.5.1.	<i>Avaliação Indireta</i>	62
2.5.1.1.	Seletividade/ Especificidade.....	62
2.5.1.2.	Linearidade e Gama de Trabalho	63
2.5.1.3.	Limites Analíticos.....	64
2.5.1.4.	Precisão	65
2.5.1.5.	Repetibilidade	66
2.5.1.6.	Precisão Intermédia	66
2.5.2.	<i>Avaliação Direta</i>	67
2.5.2.1.	Ensaio de Recuperação	67
3.	EXPERIMENTAL	69
3.1.	EQUIPAMENTO E MATERIAL.....	69
3.1.1.	<i>Equipamento</i>	69
3.1.1.1.	GC/MS	69
3.1.1.2.	SPME-GC/MS.....	69
3.1.1.3.	Sistema ASE - Extração Acelerada com solvente	70
3.1.1.4.	Turbo Vap.....	70
3.1.1.5.	Balança Analítica	70
3.1.1.6.	Água ultra pura	70
3.1.1.7.	Vortex IKA® MS3 Digital	70
3.1.1.8.	Hotte Secuflow	70
3.1.1.9.	Agitador mecânico para ampolas de extração de 2L.....	70
3.1.2.	<i>Material</i>	70
3.2.	REAGENTES.....	71
3.2.1.	<i>Gases</i>	71
3.2.2.	<i>Reagentes Líquidos</i>	71
3.2.3.	<i>Reagentes Sólidos</i>	71
3.2.4.	<i>Padrões Primários</i>	71
3.3.	MÉTODOS DE ENSAIO	73
3.3.1.	<i>Métodos Cromatográficos</i>	74

3.3.1.1.	Análise de Pesticidas	74
➤	Preparação de Soluções de Pesticidas	74
	Condições do Método de GC/MS	77
➤	Preparação da sequência	79
3.3.1.2.	Análise de outros Compostos Orgânicos	82
➤	Preparação de soluções	82
➤	Condições do Método de GC/MS	84
➤	Preparação da sequência	85
3.3.1.3.	Análise de Compostos Orgânicos Voláteis	88
➤	Condições do Método de SPME-GC/MS	88
3.3.2.	<i>Optimização do método de preparação de amostra: sistema ASE</i>	90
3.3.2.1.	Pesticidas em terra de diatomáceas	91
3.3.2.2.	Pesticidas em amostradores passivos	92
3.3.3.	<i>Utilização de amostradores passivos</i>	95
3.3.3.1.	Pesticidas	98
3.3.3.2.	Outros Compostos Orgânicos	99
3.3.3.3.	Compostos Orgânicos Voláteis	100
➤	Estudo de sensibilidade do SPME-GC/MS em modo <i>full scan</i>	100
➤	Ensaio de simulação do amostrador passivo SPMD	100
➤	Monitorização de compostos orgânicos voláteis em amostras reais usando o amostrador passivo SPMD	101
3.3.4.	<i>Amostragem Pontual de água</i>	102
3.3.4.1.	Pesticidas	102
➤	Preparação de Amostras- SPE	102
3.3.4.2.	Outros Compostos Orgânicos	104
➤	Preparação de Amostras- Extração líquido-líquido	104
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
4.1	OPTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRA: SISTEMA ASE	107
4.1.1.	<i>Pesticidas em terra de Diatomáceas</i>	107
4.1.2.	<i>Pesticidas em amostradores passivos</i>	120
4.1.2.1.	SPMD	120
4.1.2.2.	POCIS-Pesticida	124
4.1.2.3.	POCIS- Fármaco	128
4.2.	PESTICIDAS EM ÁGUAS	135
4.2.1.	<i>Amostragem pontual de água</i>	135
4.2.1.1.	Santa Águeda	135
4.2.1.2.	Cabril	136
4.2.1.3.	Reservatório dos Olivais	136
4.2.2.	<i>Utilização de amostradores passivos em áreas de interesse da EPAL</i>	137
4.2.2.1.	Santa Águeda	137
➤	SPMD	137

➤	POCIS- Pesticidas.....	138
➤	POCIS- Fármaco.....	139
4.2.2.2.	Cabril.....	140
➤	SPMD.....	140
➤	POCIS- Pesticidas.....	141
➤	POCIS- Fármaco.....	141
4.2.2.3.	Reservatório dos Olivais.....	142
➤	SPMD.....	142
➤	POCIS- Pesticida.....	143
➤	POCIS- Fármaco.....	144
4.3.	OUTROS COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	145
4.3.1.	<i>Amostragem pontual de água.....</i>	<i>145</i>
4.3.1.1.	Santa Águeda.....	145
4.3.1.2.	Cabril.....	149
4.3.1.3.	Reservatório dos Olivais.....	152
4.3.2.	<i>Utilização de Amostradores Passivos em áreas de interesse da EPAL.....</i>	<i>153</i>
4.3.2.1.	Santa Águeda.....	153
➤	POCIS- Pesticida.....	153
➤	POCIS- Fármaco.....	154
4.3.2.2.	Cabril.....	155
➤	POCIS- Pesticida.....	156
➤	POCIS- Fármaco.....	157
4.3.2.3.	Reservatório dos Olivais.....	158
➤	POCIS- Pesticida.....	158
➤	POCIS- Fármaco.....	159
4.4.	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	161
4.4.1.	<i>Ensaio em água.....</i>	<i>161</i>
4.4.2.	<i>Ensaio com o amostrador SPMD em água.....</i>	<i>164</i>
4.4.4.	<i>Utilização do amostrador passivo SPMD em áreas de interesse da EPAL.....</i>	<i>168</i>
4.4.4.1.	Santa Águeda.....	168
4.4.4.2.	Cabril.....	170
4.4.4.3.	Reservatório dos Olivais.....	171
5.	CONCLUSÕES.....	173
6.	PERSPECTIVAS.....	175
7.	BIBLIOGRAFIA.....	177
ANEXOS.....	I	
ANEXO I-	PLANO DE CONTROLO DA QUALIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA DE ABASTECIMENTO DA EPAL (PCQA).....	I
ANEXO II-	LEGISLAÇÃO RELATIVA À ÁGUA DESTINADA AO CONSUMO HUMANO.....	III
ANEXO III-	LEGISLAÇÃO RELATIVA À QUALIDADE DA ÁGUA.....	V

ANEXO IV- LEGISLAÇÃO RELATIVA AOS MATERIAIS EM CONTACTO COM A ÁGUA	X
ANEXO V- LEGISLAÇÃO RELATIVA AOS PESTICIDAS	XII
ANEXO VI- LEGISLAÇÃO NACIONAL E INTERNACIONAL PARA SUBPRODUTOS DE DESINFECÇÃO	XIV
ANEXO VII- LEGISLAÇÃO RELATIVA AOS AMOSTRADORES PASSIVOS EM ÁGUA	XVI
ANEXO VIII- QUADRO RESUMO PESTICIDAS ⁹⁷⁻⁹⁹	XVIII
ANEXO IX- ESTRUTURA DOS PESTICIDAS EM ESTUDO	XX
ANEXO X- CRONOMATOGRAMA DOS PESTICIDAS EM ESTUDO	XXII
ANEXO XI- OUTROS COMPOSTOS ORGÂNICOS	XXV
<i>Amostragem pontual de água</i>	XXV
• Santa Águeda- Barragem (colocação dos amostradores do terreno)	XXV
➤ Cronomatograma	XXV
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	XXVI
• Santa Águeda- ETA (colocação dos amostradores do terreno)	XXVIII
➤ Cronomatograma	XXVIII
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	XXIX
• Santa Águeda- Barragem (remoção dos amostradores do terreno)	XXXIV
➤ Cronomatograma	XXXIV
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	XXXV
• Santa Águeda- ETA (remoção dos amostradores do terreno)	XXXVII
➤ Cronomatograma	XXXVII
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	XXXVIII
• Cabril- Barragem (colocação dos amostradores do terreno)	XLIII
➤ Cronomatograma	XLIII
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	XLIV
• Cabril- ETA (colocação dos amostradores do terreno)	XLVI
➤ Cronomatograma	XLVI
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	XLVII
• Cabril- Barragem (remoção dos amostradores do terreno)	LI
➤ Cronomatograma	LI
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	LII
• Cabril- ETA (remoção dos amostradores do terreno)	LIV
➤ Cronomatograma	LIV
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	LV
• Reservatório dos Olivais	LIX
➤ Cronomatograma	LIX
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	LX
<i>Amostradores passivos</i>	LXIV
• Santa Águeda	LXIV
➤ POCIS- Pesticida	LXIV
➤ POCIS- Fármaco	LXVIII
Cabril	LXXII

➤ POCIS- Pesticida	LXXII
➤ POCIS- Fármaco.....	LXXVI
• Reservatório dos Olivais.....	LXXX
➤ POCIS- Pesticida	LXXX
➤ POCIS- Fármaco.....	LXXXIII
ANEXO XII- COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	LXXXV
<i>Ensaio em água.....</i>	<i>LXXXV</i>
• Ensaio com padrão de THMs	LXXXV
➤ Cronomatograma do padrão de THMs	LXXXV
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	LXXXVI
• Ensaio com água da torneira.....	LXXXVIII
➤ Cronomatograma dos compostos detectados na amostra de água da torneira.....	LXXXVIII
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	LXXXIX
<i>Ensaio com o amostrador SPMD em água.....</i>	<i>XC</i>
• Ensaio em branco.....	XC
➤ Cronomatograma do ensaio em branco	XC
• Ensaio com o amostrador SPMD.....	XCI
➤ Cronomatograma dos compostos detectados na amostra de água da torneira exposta ao amostrador SPMD.....	XCI
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	XCII
<i>Utilização do amostrador SPMD em áreas de interesse da EPAL</i>	<i>XCVII</i>
• Santa Águeda- Barragem	XCVII
➤ Cronomatograma	XCVII
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	XCVIII
• Santa Águeda- ETA.....	XCIX
➤ Cronomatograma	XCIX
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	C
• Cabril-Barragem	CIII
➤ Cronomatograma	CIII
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	CIV
• Cabril- ETA.....	CV
➤ Cronomatograma	CV
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	CVI
• Reservatório dos Olivais.....	CIX
➤ Cronomatograma	CIX
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros	CX

Índice de Figuras

FIGURA 1.1- TERRITÓRIO DA RESPONSABILIDADE DA EPAL (ENTRE JULHO DE 2015 E JUNHO DE 2017).	1
FIGURA 1.2- SISTEMA DE ABASTECIMENTO DA EPAL.....	3
FIGURA 2.1- ESQUEMA DE CLASSIFICAÇÃO POR ALVOS DE AÇÃO E CLASSE QUÍMICA.	12
FIGURA 2.2- DINÂMICA DOS PESTICIDAS NO AMBIENTE. ¹⁷	14
FIGURA 2.3- FRASCOS DE AMOSTRAGEM UTILIZADOS NA ANÁLISE DE ÁGUAS.	20
FIGURA 2.4-FASES DE CAPTAÇÃO DOS ANALITOS PELOS AMOSTRADORES. ³⁵	23
FIGURA 2.5- ALGUNS AMOSTRADORES PASSIVOS USADOS EM ANÁLISES AMBIENTAIS DE ÁGUA. ^{33,38}	24
FIGURA 2.6- AMOSTRADOR PASSIVO SPMD.	26
FIGURA 2.7- ILUSTRAÇÃO DO MOVIMENTO DOS POLUENTES/ANLITOS ATRAVÉS DOS POROS DA MEMBRANA, E RETENÇÃO DE OUTROS POLUENTES DE MAIORES DIMENSÕES (EXCLUSÃO DA MEMBRANA). ⁴⁴	27
FIGURA 2.8- ESTRUTURA QUÍMICA DA TRIOLEÍNA	27
FIGURA 2.9- AMOSTRADOR SPMD E RESPECTIVO SUPORTE DE COLOCAÇÃO NO TERRENO.	29
FIGURA 2.10- AMOSTRADOR PASSIVO POCIS.	30
FIGURA 2.11- ESTRUTURA DO POCIS. ⁵⁰	30
FIGURA 2.12- SUPORTE E AMOSTRADOR PASSIVO- POCIS.	32
FIGURA 2.13- SISTEMA ASE.	34
FIGURA 2.14- ESQUEMA SISTEMÁTICO DO FUNCIONAMENTO DO SISTEMA ASE. ⁵⁸	34
FIGURA 2.15- PASSOS IMPORTANTES NO PROCEDIMENTO DO ASE. ⁵⁷	36
FIGURA 2.16- ETAPAS ENVOLVIDAS NO SPÉ: CONDICIONAMENTO DO ADSORVENTE, ADIÇÃO DA AMOSTRA, REMOÇÃO DOS INTERFERENTES E ELUIÇÃO DO ANALITO. ⁶³	40
FIGURA 2.17- EXEMPLO DE UMA EXTRACÇÃO LIQUÍDO-LIQUÍDO.....	39
FIGURA 2.18- PROCESSO DE AMOSTRAGEM SPME.	42
FIGURA 2.19- MODOS DE EXTRAÇÃO EM SPME: A – IMERSÃO DIRETA; B – HEADSPACE; C – COM MEMBRANA PROTETORA	43
FIGURA 2.20- TURBOVAP E ESQUEMA DO SEU FUNCIONAMENTO.....	45
FIGURA 2.21- CROMATOGRAMA TIPO DE UM COMPONENTE RETIDO (T_R) E OUTRO NÃO RETIDO (T_M).	49
FIGURA 2.22- REPRESENTAÇÃO DA EQUAÇÃO DE VAN DEEMTER.....	52
FIGURA 2.23 – EQUIPAMENTO BÁSICO DE UM CROMATÓGRAFO GASOSO.....	53
FIGURA 2.24- CURVA DE VAN DEEMTER PARA DIFERENTES GASES DE ARRASTE.....	54
FIGURA 2.25- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM INJECTOR DE SPLIT/SPLITLESS. ⁸⁰	55
FIGURA 2.26- DETECTORES CROMATOGRÁFICOS UNIVERSAIS.	57
FIGURA 2.27- DETECTORES CROMATOGRÁFICOS SELECTIVOS.	57
FIGURA 2.28 - ESQUEMA TÍPICO DE UM SISTEMA DE GC/MS. ⁸³	58
FIGURA 2.29- ILUSTRAÇÃO DA IONIZAÇÃO ELECTRÓNICA.....	60
FIGURA 3.1- GC/MS USADO NA ANÁLISE DE PESTICIDAS E COMPOSTOS DESCONHECIDOS	78
FIGURA 3.2- CROMATOGRAMA TÍPICO DA ANÁLISE DE PESTICIDAS POR GC/MS, NO MODO SIM.....	79

FIGURA 3.3-SPME ASSOCIADO AO GC/MS.....	88
FIGURA 3.4- SPME-GC/MS USADO NA ANÁLISE DE VOCs CAPTADOS PELO AMOSTRADOR SPMD POR FULL SCAN, NA EPAL	89
FIGURA 3.5- SISTEMA ASE E RESPECTIVOS FRASCOS DE RECOLHA DAS EXTRACÇÕES, NO LABORATÓRIO DA EPAL.	90
FIGURA 3.6- ENSAIO DE SIMULAÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS (SPMD, POCIS-PESTICIDA E POCIS-FÁRMACO).	92
FIGURA 3.7- AMOSTRADOR SPMD ANTES DA COLOCAÇÃO NA CÉLULA DE EXTRACÇÃO, DO SISTEMA ASE.	93
FIGURA 3.8- AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA (LADO DIREITO) E AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO NA TERRA DE DIATOMÁCEAS ANTES DA COLOCAÇÃO NA CÉLULA DE EXTRACÇÃO, DO SISTEMA ASE.....	93
FIGURA 3.9- COLUNAS DE PURIFICAÇÃO PARA OS AMOSTRADORES PASSIVOS.	94
FIGURA 3.10- COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS.	95
FIGURA 3.11- A PRIMEIRA SEQUÊNCIA DE FOTOS DEMONSTRA A PREPARAÇÃO DOS AMOSTRADORES PARA SEREM COLOCADOS NO TERRENO; A SEGUNDA E TERCEIRA REPRESENTAM A COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES NA BARRAGEM E ETA DE SANTA ÁGUEDA E CABRIL, RESPECTIVAMENTE.	96
FIGURA 3.12- AMOSTRADOR PASSIVO SPMD DENTRO DOS VIALS PARA A ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.	101
FIGURA 3.13- EQUIPAMENTO SPE.	103
FIGURA 3.14- AGITADOR MECÂNICO E AMPOLAS DE EXTRACÇÃO DE 2L.	105
FIGURA X. 1- CRONOMATOGRAMA DOS PESTICIDAS EM ESTUDO.....	XXII
FIGURA XI. 1- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA.	XXV
FIGURA XI. 2- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA ETA DE SANTA ÁGUEDA.	XXVIII
FIGURA XI. 3- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA REMOÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA.	XXXIV
FIGURA XI. 4- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA REMOÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA ETA DE SANTA ÁGUEDA.....	XXXVII
FIGURA XI. 5- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA BARRAGEM DO CABRIL.....	XLIII
FIGURA XI. 6- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA ETA DO CABRIL.	XLVI
FIGURA XI. 7- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA REMOÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA BARRAGEM DO CABRIL.....	LI
FIGURA XI. 8- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA REMOÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA ETA DO CABRIL.	LIV
FIGURA XI. 9- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS.	LIX
FIGURA XI. 10- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA, PELO AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA.....	LXIV

FIGURA XI. 11- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA ETA DE SANTA ÁGUEDA, PELO AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA.....	LXVI
FIGURA XI. 12- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA, PELO AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.....	LXVIII
FIGURA XI. 13- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA ETA DE SANTA ÁGUEDA, PELO AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.....	LXX
FIGURA XI. 14- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA BARRAGEM DO CABRIL, PELO AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA.....	LXXII
FIGURA XI. 15- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA ETA DO CABRIL, PELO AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA.....	LXXIV
FIGURA XI. 16- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA BARRAGEM DO CABRIL, PELO AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.....	LXXVI
FIGURA XI. 17- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA ETA DO CABRIL, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.....	LXXVIII
FIGURA XI. 18- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA.....	LXXX
FIGURA XI. 19- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.....	LXXXIII
FIGURA XII. 1- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NO SPME-GC/MS PARA O PADRÃO DOS THMs.....	LXXXV
FIGURA XII. 2- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS PELO SPME-GC/MS PARA A ÁGUA DA TORNEIRA.....	LXXXVIII
FIGURA XII. 3- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS PARA O ENSAIO EM BRANCO DO AMOSTRADOR SPMD.....	XC
FIGURA XII. 4- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA DA TORNEIRA EXPOSTA AO AMOSTRADOR SPMD.	XCI
FIGURA XII. 5- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS CAPTURADOS PELO AMOSTRADOR SPMD, NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA.	XCVII
FIGURA XII. 6- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS CAPTURADOS PELO AMOSTRADOR SPMD, NA ETA DE SANTA ÁGUEDA.....	XCIX
FIGURA XII. 7 - CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS CAPTURADOS PELO AMOSTRADOR SPMD, NA BARRAGEM DO CABRIL.....	CIII
FIGURA XII. 8- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS CAPTURADOS PELO AMOSTRADOR SPMD, NA ETA DO CABRIL.....	CV
FIGURA XII. 9- CRONOMATOGRAMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS CAPTURADOS PELO AMOSTRADOR SPMD, NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS	CIX

Índice de Tabelas

TABELA 2.1- ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS INSECTICIDAS ORGANOFOSFORADOS.	8
TABELA 2.2- ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS INSECTICIDAS ORGANOCORADOS.	9
TABELA 2.3- ESTRUTURA QUÍMICA DE UM FUNGICIDA.	9
TABELA 2.4- ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS HERBICIDAS.	11
TABELA 2.5- EFEITO DE ALGUNS PESTICIDAS NA SAÚDE HUMANA. ^{20,21}	15
TABELA 2.6- PRINCIPAIS SUBPRODUTOS FORMADOS PELOS DESINFECTANTES UTILIZADOS. ³²	18
TABELA 2.7- RESUMO DE AMOSTRADORES PASSIVOS ALTERNATIVOS EXISTENTES NO MERCADO. ^{5,40}	25
TABELA 2.8- ALGUNS COMPOSTOS DETECTADOS PELO AMOSTRADOR SPMD. ³⁴	28
TABELA 2.9- ALGUNS COMPOSTOS DETECTADOS PELO POCIS. ³⁴	31
TABELA 2.10- EXEMPLOS DE ALGUNS COMPOSTOS E RESPECTIVOS LOG K _{ow} PARA O SPMD E POCIS.	32
TABELA 2.11- COMPONENTES E CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA ASE. ⁵⁶	37
TABELA 2.12- DESCRIÇÃO DE ALGUNS MÉTODOS DE EXTRACÇÃO, EM COMPARAÇÃO COM O SISTEMA ASE. ^{44,57}	38
TABELA 2.13- TIPO DE FIBRA E RESPECTIVAS APLICAÇÕES. ⁷¹	44
TABELA 3.1- VOLUME PIPETADO DA SOLUÇÃO PRIMÁRIA DE CADA PESTICIDA E A SUA CONCENTRAÇÃO NA SOLUÇÃO CONJUNTA.....	75
TABELA 3.2- CONCENTRAÇÃO DE CADA PESTICIDA NA SOLUÇÃO INTERMÉDIA EM MG/L,.....	75
TABELA 3.3- PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÃO DE CALIBRAÇÃO DOS PESTICIDAS (CONCENTRAÇÕES EXPRESSAS EM µG/L).	76
TABELA 3.4- CONDIÇÕES DO GC/MS.	77
TABELA 3.5- CONDIÇÕES DE MONITORIZAÇÃO DOS PESTICIDAS NO GC/MS EM MODO SIM.	78
TABELA 3.6- CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÃO PRIMÁRIAS DOS PADRÕES INTERNOS DEUTERADOS	82
TABELA 3.7- CONCENTRAÇÃO DE CADA PADRÃO INTERNO DEUTERADO NA SOLUÇÃO CONJUNTA	83
TABELA 3.8- CONCENTRAÇÃO DE CADA PADRÃO INTERNO DEUTERADO NA SOLUÇÃO TESTE DA COLUNA DE GC.	84
TABELA 3.9- CONDIÇÕES DO GC/MS.	85
TABELA 3.10- CONDIÇÕES DE EXTRACÇÃO DO SPME	88
TABELA 3.11- CONDIÇÕES DO GC/MS.	89
TABELA 3.12- LOCAL DE RECOLHA DE AMOSTRAS DE ÁGUA E DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS.	97
TABELA 4.1- CONDIÇÕES ÓPTIMAS DE EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS EM ESTUDO, NO SISTEMA ASE.	115
TABELA 4.2- CONDIÇÕES ÓPTIMAS DE EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS EM ESTUDO, NO SISTEMA ASE, PARA OS AMOSTRADORES SPMD, POCIS-PESTICIDA E POCIS-FÁRMACO.....	132
TABELA 4.3- PERCENTAGENS DE RECUPERAÇÃO DE CADA PESTICIDA, NAS CONDIÇÕES ÓPTIMAS DE EXTRACÇÃO NO SISTEMA ASE, PARA CADA UM DOS AMOSTRADORES PASSIVOS E O SEU RESPECTIVO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO OCTANOL/ÁGUA (LOG K _{ow}).	133
TABELA 4.4- PESTICIDAS DETECTADOS PELA AMOSTRAGEM PONTUAL, EM SANTA ÁGUEDA, NO DIA DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS.....	135

TABELA 4.5- PESTICIDAS DETECTADOS PELA AMOSTRAGEM PONTUAL, EM SANTA ÁGUEDA, NO DIA DA REMOÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS.....	136
TABELA 4.6- PESTICIDAS DETECTADOS NA BARRAGEM E NA ETA DE SANTA ÁGUEDA, USANDO O AMOSTRADOR SPMD....	138
TABELA 4.7- PESTICIDAS DETECTADOS NA BARRAGEM E NA ETA DE SANTA ÁGUEDA, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA.	138
TABELA 4.8- PESTICIDAS DETECTADOS NA BARRAGEM E NA ETA DE SANTA ÁGUEDA, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.	139
TABELA 4.9- PESTICIDAS DETECTADOS NA BARRAGEM E NA ETA DO CABRIL, USANDO O AMOSTRADOR SPMD.	140
TABELA 4.10- PESTICIDAS DETECTADOS NA BARRAGEM E NA ETA DO CABRIL, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA.	141
TABELA 4.11- PESTICIDAS DETECTADOS NA BARRAGEM E NA ETA DO CABRIL, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.	142
TABELA 4.12- PESTICIDAS DETECTADOS NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS, USANDO O AMOSTRADOR SPMD.	143
TABELA 4.13- PESTICIDAS DETECTADOS NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA....	143
TABELA 4.14- PESTICIDAS DETECTADOS NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.	144
TABELA 4.15- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA.	145
TABELA 4.16- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA ETA DE SANTA ÁGUEDA.....	146
TABELA 4.17- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA REMOÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA.	147
TABELA 4.18- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA NO DIA DA REMOÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA ETA DE SANTA ÁGUEDA.	148
TABELA 4.19- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA BARRAGEM DO CABRIL.....	149
TABELA 4.20- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA ETA DO CABRIL.	150
TABELA 4.21- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA REMOÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA BARRAGEM DO CABRIL.	151
TABELA 4.22- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO DIA DA REMOÇÃO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS, NA ETA DO CABRIL.	151
TABELA 4.23- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA, NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS.....	152
TABELA 4.24- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA, USANDO O POCIS-PESTICIDA..	154
TABELA 4.25- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA ETA DE SANTA ÁGUEDA, USANDO O POCIS-PESTICIDA.	154
TABELA 4.26- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.	155
TABELA 4.27- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA ETA DE SANTA ÁGUEDA, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.	155

TABELA 4.28- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA BARRAGEM DO CABRIL, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA.	156
TABELA 4.29- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA ETA DO CABRIL, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA... 156	
TABELA 4.30 COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA BARRAGEM DO CABRIL, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.	157
TABELA 4.31- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NA ETA DO CABRIL, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO... 158	
TABELA 4.32- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA.	159
TABELA 4.33- COMPOSTOS ORGÂNICOS DETECTADOS NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS, USANDO O AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.	159
TABELA 4.34- RESULTADOS OBTIDOS POR GC ASSOCIADO AO HEADSPACE PARA A ÁGUA DE CONSUMO.	161
TABELA 4.35- PARÂMETROS MEDIDOS NO SPME-GC/MS PARA O PADRÃO DOS THMS.	162
TABELA 4.36- PARÂMETROS MEDIDOS NO SPME-GC/MS PARA A AMOSTRA DE ÁGUA DA TORNEIRA.	163
TABELA 4.37- COMPOSTOS PRESENTES NO AMOSTRADOR SPMD BRANCO, ESTRUTURA QUÍMICA E RESPECTIVOS TEMPOS DE RETENÇÃO.	164
TABELA 4.38- COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DETECTADOS NA AMOSTRA DE ÁGUA DA TORNEIRA EXPOSTA AO AMOSTRADOR SPMD.	166
TABELA 4.39- COMPOSTOS DETECTADOS NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA.	168
TABELA 4.40- COMPOSTOS DETECTADOS NA ETA DE SANTA ÁGUEDA.	169
TABELA 4.41- COMPOSTOS DETECTADOS NA BARRAGEM DO CABRIL.	170
TABELA 4.42- COMPOSTOS DETECTADOS NA ETA DO CABRIL.	171
TABELA 4.43- COMPOSTOS DETECTADOS NO RESERVATÓRIO DO OLIVAIS, EM 7 DIAS DE EXPOSIÇÃO DO AMOSTRADOR SPMD.	172
TABELA III. 1-NORMAS DE QUALIDADE AMBIENTAL TENDO EM CONTA A CONCENTRAÇÃO MÁXIMA ADMISSÍVEL (NQA-CMA) PARA AS ÁGUAS SUPERFICIAIS E AMOSTRAS PONTUAIS. ⁹⁴	VI
TABELA V. 1- LISTA DE PESTICIDAS A PESQUISAR NO ANO DE 2017, PARA AS ÁREAS DE INFLUÊNCIA DA EPAL. ^{8,91}	XIII
TABELA V. 2- SUBSTÂNCIAS A PESQUISAR NA ÁGUA DESTINADA AO CONSUMO HUMANO EM 2017. ^{8,91}	XIII
TABELA XI. 1- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, PARA A AMOSTRAGEM PONTUAL DE ÁGUA, NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA, NO DIA DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES NO TERRENO.	XXVI
TABELA XI. 2- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, PARA A AMOSTRAGEM PONTUAL DE ÁGUA, NA ETA DE SANTA ÁGUEDA, NO DIA DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES NO TERRENO.	XXIX
TABELA XI. 3- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, PARA A AMOSTRAGEM PONTUAL DE ÁGUA, NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA, NO DIA DA REMOÇÃO DOS AMOSTRADORES NO TERRENO.	XXXV
TABELA XI. 4- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, PARA A AMOSTRAGEM PONTUAL DE ÁGUA, NA ETA DE SANTA ÁGUEDA, NO DIA DA REMOÇÃO DOS AMOSTRADORES NO TERRENO.	XXXVIII
TABELA XI. 5- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, PARA A AMOSTRAGEM PONTUAL DE ÁGUA, NA BARRAGEM DO CABRIL, NO DIA DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES NO TERRENO.	XLIV

TABELA XI. 6- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, PARA A AMOSTRAGEM PONTUAL DE ÁGUA, NA ETA DO CABRIL, NO DIA DA COLOCAÇÃO DOS AMOSTRADORES NO TERRENO.	XLVII
TABELA XI. 7- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, PARA A AMOSTRAGEM PONTUAL DE ÁGUA, NA BARRAGEM DO CABRIL, NO DIA DA REMOÇÃO DOS AMOSTRADORES NO TERRENO.....	LII
TABELA XI. 8- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, PARA A AMOSTRAGEM PONTUAL DE ÁGUA, NA ETA DO CABRIL, NO DIA DA REMOÇÃO DOS AMOSTRADORES NO TERRENO.	LVI
TABELA XI. 9- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, PARA A AMOSTRAGEM PONTUAL DE ÁGUA, NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS	LX
TABELA XI. 10- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA, NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA.	LXV
TABELA XI. 11- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA, NA ETA DE SANTA ÁGUEDA.	LXVII
TABELA XI. 12- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO, NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA.	LXIX
TABELA XI. 13- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO, NA ETA DE SANTA ÁGUEDA.	LXXI
TABELA XI. 14- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA, NA BARRAGEM DO CABRIL.	LXXIII
TABELA XI. 15- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA, NA ETA DO CABRIL.....	LXXV
TABELA XI. 16- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO, NA BARRAGEM DO CABRIL.	LXXVII
TABELA XI. 17- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO, NA ETA DO CABRIL.....	LXXIX
TABELA XI. 18- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA, NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS.	LXXXI
TABELA XI. 19- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO, NO RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS.	LXXXIV
TABELA XII. 1- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS PARA O PADRÃO DOS THMs.	LXXXVI
TABELA XII. 2- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, PARA O PADRÃO DOS THMs.	LXXXIX
TABELA XII. 3- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, PARA O ENSAIO COM O AMOSTRADOR SPMD EM ÁGUA.	XCII
TABELA XII. 4- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR SPMD, NA BARRAGEM DE SANTA ÁGUEDA.....	XCVIII
TABELA XII. 5- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR SPMD, NA ETA DE SANTA ÁGUEDA.	C
TABELA XII. 6- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR SPMD, NA BARRAGEM DO CABRIL.....	CIV

TABELA XII. 7- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, NO AMOSTRADOR SPMD, NA ETA DO CABRIL.
..... CVI

TABELA XII. 8- COMPOSTOS IDENTIFICADOS PELA BIBLIOTECA DE ESPECTROS, PARA O AMOSTRADOR SPMD, NA
RESERVATÓRIO DOS OLIVAIS.CX

Índice de Gráficos

GRÁFICO 4.1- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM METANOL, À TEMPERATURA DE 70°C E 100°C.....	108
GRÁFICO 4.2- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM HEXANO, À TEMPERATURA DE 70°C E 100°C.....	109
GRÁFICO 4.3- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM CICLOHEXANO, À TEMPERATURA DE 70°C E 100°C.....	110
GRÁFICO 4.4- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM TOLUENO, À TEMPERATURA DE 70 °C E 100 °C.....	110
GRÁFICO 4.5- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM DICLOROMETANO, À TEMPERATURA DE 70 °C E 100 °C.	111
GRÁFICO 4.6- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES METANOL:DICLOROMETANO:HEXANO (1:1:1), À TEMPERATURA DE 70°C E 100°C.	112
GRÁFICO 4.7- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES METANOL:DICLOROMETANO:CICLOHEXANO (1:1:1), À TEMPERATURA DE 70°C E 100°C.	113
GRÁFICO 4.8- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES METANOL:DICLOROMETANO:TOLUENO (1:1:1), À TEMPERATURA DE 70°C E 100°C	113
GRÁFICO 4.9- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES DICLOROMETANO E ACETONA (1:1), À TEMPERATURA DE 70°C E 100°C.	114
GRÁFICO 4.10- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES HEXANO E ACETONA (5:1), À TEMPERATURA AMBIENTE E 50°C.	116
GRÁFICO 4.11- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES DICLOROMETANO:TOLUENO:METANOL (5:1:1), À TEMPERATURA AMBIENTE E 50°C.	118
GRÁFICO 4.12- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES DICLOROMETANO:TOLUENO:METANOL NA PROPORÇÃO DE 1:1:1 E 1:1:5, À TEMPERATURA DE 100°C E 50°C, RESPECTIVAMENTE.	119
GRÁFICO 4.13- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS PELO MÉTODO CLÁSSICO, À TEMPERATURA AMBIENTE, DO AMOSTRADOR SPMD.....	121
GRÁFICO 4.14- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES HEXANO E ACETONA (5:1), À TEMPERATURA AMBIENTE, DE 50 °C, DE 70 °C E 90 °C, PARA O AMOSTRADOR SPMD.....	122
GRÁFICO 4.15- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM DICLOROMETANO, À TEMPERATURA DE 70°C, PARA O AMOSTRADOR SPMD.	123
GRÁFICO 4.16- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES HEXANO E ACETONA (5:1) E O SOLVENTE DICLOROMETANO, À TEMPERATURA DE 70°C, PARA O AMOSTRADOR SPMD.	123
GRÁFICO 4.17- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS PELO MÉTODO CLÁSSICO, À TEMPERATURA AMBIENTE, DO AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA.....	125

GRÁFICO 4.18- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES DICLOROMETANO:TOLUENO:METANOL (5:1:1), À TEMPERATURA AMBIENTE E DE 50°C, DO AMOSTRADOR POCIS- PESTICIDA.	125
GRÁFICO 4.19- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES ACETONA:HEXANO:METANOL (5:1:1). À TEMPERATURA AMBIENTE, DO AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA.....	126
GRÁFICO 4.20- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM DICLOROMETANO, À TEMPERATURA AMBIENTE DO AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA.....	127
GRÁFICO 4.21- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES DICLOROMETANO:TOLUENO:METANOL (5:1:1), À TEMPERATURA AMBIENTE, PELO MÉTODO NORMAL DE EXTRACÇÃO E POR FLUXO, DO AMOSTRADOR POCIS-PESTICIDA.....	128
GRÁFICO 4.22- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM METANOL, À TEMPERATURA AMBIENTE E 50 °C, DO AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.	129
GRÁFICO 4.23- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES DICLOROMETANO:TOLUENO:METANOL (5:1:1), À TEMPERATURA AMBIENTE, POR FLUXO 1 ML/MIN, DO AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.	130
GRÁFICO 4.24- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM A MISTURA DE SOLVENTES METANOL,:DICLOROMETANO:TOLUENO (5:1:1), À TEMPERATURA AMBIENTE, DO AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.	130
GRÁFICO 4.25- EFICIÊNCIA DA EXTRACÇÃO DOS PESTICIDAS NO SISTEMA ASE, COM DICLOROMETANO, À TEMPERATURA AMBIENTE, DO AMOSTRADOR POCIS-FÁRMACO.....	131
GRÁFICO 4.26- COMPOSTOS DETECTADOS PELO SPME-GC/MS, NO ENSAIO EM BRANCO COM O AMOSTRADOR SPMD..	164

Símbolos e Abreviaturas

ASE	<i>Accelerated solvent extraction</i> , Extracção Acelerada com solvente
DBPs	<i>Disinfection by products</i> , Produtos de desinfecção
DBPs	<i>Disinfection by-products</i> , Produtos de desinfecção
DRAP- LVC	Direcção Regional de Agricultura e Pescas de Lisboa e Vale do Centro
DRAPC	Direcção Regional de Agricultura e Pescas do Centro
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> , Agência de Protecção Ambiental Norte Americana
EPAL	Empresa Portuguesa de Águas Livres, S.A.
ERSAR	Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos
ETA	Estação de tratamento de águas
EWH	<i>Exposmeter Water Hydrophilic</i> , amostrador passivo hidrofílico
EWL	<i>Exposmeter Water Lipophilic</i> , amostrador passivo lipofílico
GC	Cromatografia Gasosa
GC/MS	Cromatografia Gasosa associada à espectrometria de massa
HAAs	<i>Haloacetic acids</i> , ácidos haloacético
LAB	Direcção de Laboratórios de Controlo da Qualidade da Água
LDPE	<i>Low Density Polyethylene</i> , Membrana de polietileno de baixa densidade
Log K _{ow}	Coefficiente de partição octanol/água
PAHs	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i> , Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)
PCB	<i>Polychlorinated biphenyl</i> , Bifenilos policlorados (BCPs)
PCQA	Controlo da Qualidade da Água no Sistema de Abastecimento da EPAL
PES	Polietersulfona
POCIS	<i>Polar Organic Chemical Integrative Sampler</i> , amostrador de compostos orgânicos polares
POP's	<i>Persistent organic pollutant</i> , Poluentes Orgânicos Persistentes

Símbolos e Abreviaturas

SPE	<i>Solid Phase Extraction</i> , Extração em fase sólida
SPMD	<i>Semipermeable membrane devices</i> , dispositivo de membranas semipermeáveis
SPME	<i>Solid Phase Micro-Extraction</i> , Microextração em fase sólida
THMs	Triahalometanos
VOCs	<i>Volatile Organic Compounds</i> , Compostos orgânicos voláteis
WHO	<i>World Health Organization</i> , Organização Mundial de Saúde

1. EPAL – Empresa Portuguesa de Águas Livres

1.1. Descrição geral

A EPAL – Empresa Portuguesa das Águas Livres, S.A., é uma empresa do sector empresarial do Estado, detida a 100% pela AdP – Águas de Portugal, SGPS, S.A..

A EPAL é sucessora da centenária CAL – Companhia das Águas de Lisboa, concessionária do abastecimento de água à cidade de Lisboa, entre 02 de Abril de 1868 e 30 de Outubro de 1974. Posteriormente torna-se a EPAL – Empresa Pública das Águas de Lisboa designação que mantém até 1981, quando passa a denominar-se por EPAL – Empresa Pública das Águas Livres.

A área de intervenção da EPAL, até 1935, limitava-se ao abastecimento e distribuição de água ao concelho de Lisboa.

Actualmente a área servida pela EPAL e ALVT (Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água e de Saneamento do Vale do Tejo) abrange 88 municípios que ocupam uma área territorial correspondente a 33% do território continental português e serve 3,8 milhões de habitantes. Esta solução para além da coesão territorial tem em vista gerar as eficiências necessárias à sustentabilidade económica, social e ambiental destes sistemas. ¹



Figura 1.1- Território da responsabilidade da EPAL (entre Julho de 2015 e Junho de 2017).

A figura 1.1 demonstra o território da responsabilidade da EPAL, no qual está incluído a gestão delegada do sistema multimunicipal de abastecimento de água e de saneamento de Lisboa e Vale do Tejo (ALVT). Nesta encontra-se ainda representada a fusão com os antigos sistemas Multimunicipais da SANEST, SIMTEJO, SIMARSUL, Águas do Centro, Águas do Zêzere e Côa, Águas do Centro Alentejo, Águas do Norte Alentejano e Águas do Oeste, o que ocorreu em Julho de 2015.

No entanto, desde Junho de 2017 e até ao presente, o Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água e de Saneamento de Lisboa e Vale do Tejo, ao abrigo do Decreto-Lei nº 34/2017, de 24 de Março, passou a adoptar a denominação de Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água e de Saneamento do Vale do Tejo, na sequência do processo de cisão que deu origem a dois novos sistemas multimunicipais - Sistema Multimunicipal de Saneamento de Águas Residuais da Grande Lisboa e Oeste e Sistema Multimunicipal de Saneamento de Águas Residuais da Península de Setúbal – e a duas novas sociedades – Águas do Tejo Atlântico, SA e Simarsul, SA – a quem foi atribuída a concessão da exploração e gestão daqueles 2 novos sistemas.

A concessão da exploração e da gestão do sistema multimunicipal de abastecimento de água e de saneamento do Vale do Tejo foi atribuída à Águas do Vale do Tejo e à EPAL – Empresa Portuguesa das Águas Livres, S.A, como referido anteriormente, são estas que se encontram actualmente responsáveis por servir uma vasta área territorial.

Relativamente à EPAL, o sistema de Produção e Transporte é constituído por 3 subsistemas que se desenvolvem ao longo de mais de 700 Km de adutores, com uma capacidade nominal de produção que pode atingir mais de 1.000.000 m³/dia e uma capacidade de reserva de cerca de 370.000 m³. Estes subsistemas são dotados de 2 Estações de Tratamento de Água, 31 Estações Elevatórias, 28 Reservatórios e 20 Postos de Cloragem. No percurso até Lisboa e para entrega aos municípios clientes são ainda utilizadas outras importantes infra-estruturas de transporte como o aqueduto Alviela, o adutor Vila Franca de Xira-Telheiras, o adutor de Circunvalação e o adutor da Costa do Sol.

O Sistema de abastecimento da EPAL assenta em 2 sistemas, sendo que o primeiro é o de produção e transporte, responsável pela captação, tratamento e transporte da água compreendendo 2 captações superficiais, 23 captações subterrâneas, cerca de 700 Km de adutores, 2 estações de tratamento de água e 31 estações elevatórias. O segundo sistema é o de distribuição e é responsável pela gestão e exploração da rede geral de distribuição, com mais de 1400 Km, compreendendo, ainda, 14 reservatórios, 10 estações elevatórias e mais de 86 mil ramais de ligação aos prédios, proporcionando o abastecimento domiciliário numa área de 83 Km² a uma população superior a 500 mil habitantes. As redes de transporte e de distribuição totalizam uma extensão superior a 2100 Km. ¹

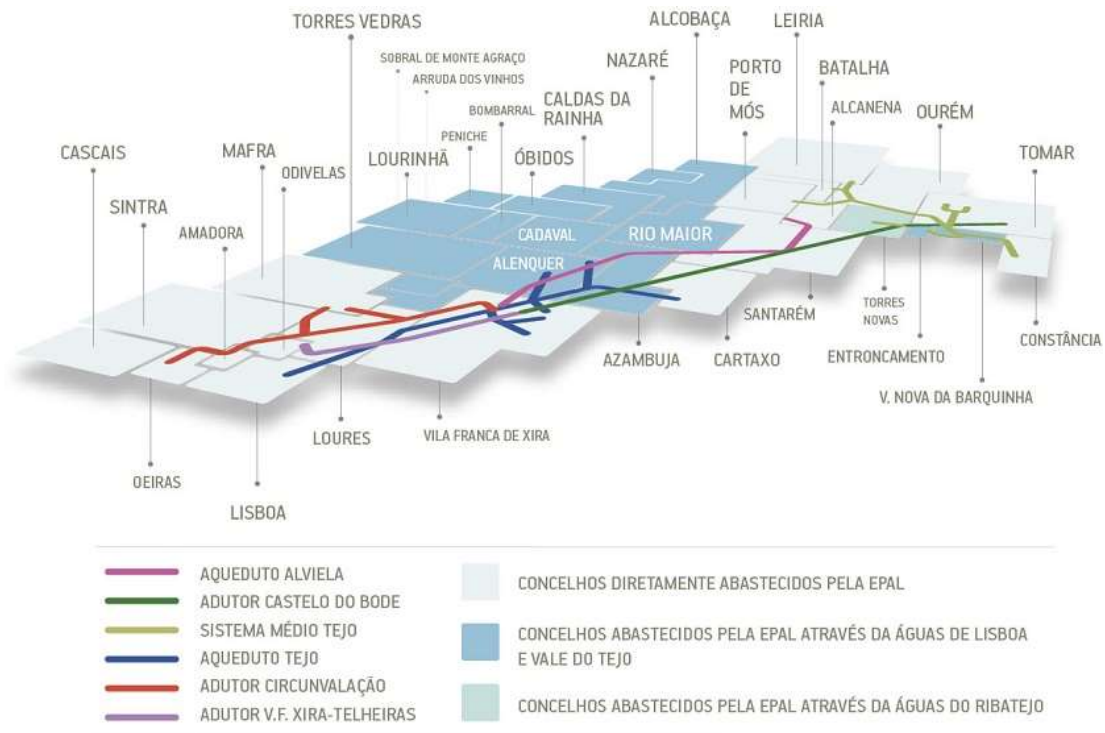


Figura 1.2- Sistema de abastecimento da EPAL.

As principais origens de água do sistema de abastecimento são superficiais – albufeira de Castelo do Bode (rio Zêzere) e margem direita do rio Tejo, em Valada, mas existem também cerca de 20 captações subterrâneas localizadas em Alenquer, Lezírias e Ota.

Existem duas instalações laboratoriais acreditadas pela Norma NP EN ISO/IEC 17025 (2005), responsáveis pela análise das águas desde o ponto de captação até à torneira do consumidor, uma localizada na ETA de Vale da Pedra e a outra em Lisboa, na qual foi desenvolvido o presente trabalho. ¹

1.2. Laboratório de Análises de água da EPAL

A Empresa Portuguesa das Águas Livres segue toda a legislação relacionada com a qualidade da água. O Laboratório de análises de água da EPAL, anteriormente designado por laboratório central, está acreditado desde 1998, pela IPAC (Instituto Português de Acreditação), segundo a norma NP EN ISO/IEC 17025- “Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração”, para as seguintes actividades:

- Colheita, preservação e transporte de amostras de água (para águas de consumo humano e águas naturais destinadas à produção de águas para consumo humano);
- Análise de 110 parâmetros da qualidade da água (correspondendo a 198 compostos. Alguns parâmetros/compostos estão acreditados para mais de um método de ensaio);
- 135 métodos analíticos para ensaios em águas;
- Testes a materiais orgânicos e cimentícios em contacto com água para consumo humano, correspondendo a 8 métodos/normas (sendo o único laboratório a nível nacional com esta acreditação).

A Direcção de Laboratórios e Controlo da Qualidade da Água da EPAL, possui o Certificado de Acreditação nº L0242, ao qual estão associados dois Anexos Técnicos, o L0242-1 relativo à área de amostragem e ao Laboratório de análises de água, localizado em Lisboa e o L0242-2, relativo ao Laboratório de Vale da Pedra. ¹

2. Introdução

2.1. Qualidade da Água

A água superficial ou subterrânea destinada ao consumo humano é sujeita a tratamentos físicos, químicos e de desinfecção de diferentes intensidades, com vista a obter uma água potável que possa ser consumida em segurança.

O controlo da qualidade da água tratada pela EPAL tem como objectivo e principal preocupação garantir a qualidade da água em toda a extensão do sistema de abastecimento, desde os recursos hídricos utilizados até à torneira do consumidor, seguindo para este efeito uma política de boas práticas de operação e manutenção.

Esta preocupação tem dois objectivos fundamentais: comprovar o nível de qualidade da água versus o cumprimento da legislação em vigor e manter um controlo operacional que permita detectar possíveis anomalias na qualidade da água, ocasionais ou de carácter sistemático, de modo a permitir que sejam postas em prática medidas preventivas/correctivas eficazes. Em anexo, encontram-se as Legislações à qual a EPAL obedece.

A Direcção Laboratórios de Controlo da Qualidade da Água (LAB) é o órgão da EPAL que tem a responsabilidade de proceder à concepção, implementação e gestão do Plano de Controlo da Qualidade da Água no Sistema de Abastecimento da EPAL (PCQA), aplicando-se assim o princípio de que a responsabilidade pelo controlo da qualidade do produto deve ser independente das actividades de produção e de exploração do sistema de abastecimento de água.

O PCQA é aprovado anualmente pelo Conselho de Administração da EPAL e encontra-se descrito em pormenor nos Anexos. ¹

Deste modo, a legislação nacional aplicável às águas superficiais e subterrâneas utilizadas na produção de água para consumo humano, bem como à água destinada ao consumo humano, abrange um elevado número de parâmetros organolépticos, físico-químicos, biológicos e microbiológicos. Estes parâmetros permitem avaliar a qualidade da água no sistema de abastecimento, desde as origens até ao ponto de consumo.

No caso dos parâmetros químicos existem uma série de compostos orgânicos que deverão ser monitorizados em águas, de modo a garantir a sua qualidade, nomeadamente pesticidas, compostos orgânicos voláteis (VOCs), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, entre outros.

2.1.1. Pesticidas

Actualmente, a preocupação quanto à qualidade da água prende-se com o aparecimento de quantidades cada vez maiores de substâncias, dissolvidas ou suspensas, nos vários tipos de águas, as quais em determinadas quantidades, podem provocar problemas de saúde sendo que os pesticidas constituem um grupo desses compostos.

Os pesticidas são amplamente utilizados para garantir a produtividade na agricultura moderna, sendo um dos compostos mais comuns de protecção das plantas e dos produtos vegetais dos efeitos de organismos nocivos. Estes compostos são utilizados para proteger não só as culturas antes da colheita como também os produtos colhidos.

Os pesticidas, também conhecidos por agrotóxicos são substâncias que devido suas propriedades químicas têm efeitos letais para determinados seres vivos, inclusive o homem. Estes fazem parte da lista dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POP's) devido à sua toxicidade e persistência e para além disso, estes compostos são também tóxicos, resistentes à degradação, bioacumulativos e capazes de se transportar através do ar, da água e animais. ² Na lista de pesticidas que fazem parte dos POP's encontram-se a Aldrina, Dieldrina e Heptacloro, que irão ser descritos nos próximos tópicos.

O termo pesticida deriva da palavra “peste”, a qual se aplica a qualquer animal, planta, ou microorganismo que vive onde não é desejado, sendo geralmente aplicado a uma substância ou mistura de substâncias que anula, destrói, repele ou diminui a capacidade de uma peste competir com outros organismos. ³

São frequentemente adoptadas outras designações em vez de pesticida, como por exemplo, produto fitofarmacêutico, agroquímico ou produto para protecção das plantas. ⁴

Estes compostos são substâncias que são utilizadas de forma a controlar as pragas na agricultura para assim aumentar a produção de alimentos. No entanto o seu uso intensificado está a afectar a água, o solo, o ar, a fauna e a flora, sendo que são muitas vezes utilizados de forma indiscriminada e por consequente produzem sérios problemas para o meio ambiente. ⁵

Os pesticidas e outros poluentes orgânicos tóxicos representam um grande problema pelo impacto potencial sobre a saúde humana e o meio ambiente. ⁶

A utilização destes agrotóxicos é quase tão antiga como a agricultura, sendo usados pelas civilizações grega, romana e chinesa há três mil anos atrás. Estas usavam pó de enxofre para controlar insectos e sal para matar as ervas daninhas, sendo que em 1600 d.C. as formigas eram controladas com misturas de mel e arsénico. Os historiadores atribuem ao tempo de Homero (1000 a.C.) as primeiras utilizações de insecticidas, mas foi Plínio (23-70 d.C.) na sua história natural que registou pela primeira vez a sua utilização. ³

2.1.1.1. Classificação de pesticidas

Os pesticidas podem ser classificados quanto à sua utilização, ou alvos de acção (Acaricidas, Bactericidas, Fungicidas, Herbicidas, Insecticidas, Nematicida, Rodenticidas, Moluscicidas, entre outros). Desta forma, temos os Acaricidas para o controle de ácaros, os Bactericidas para o controle de bactérias, os Fungicidas para o controle de fungos, os Herbicidas para o controle de ervas daninhas/ plantas, os Insecticidas para o controle de insectos, os Nematicidas para o controle de nematóides (vermes), os Rodenticidas para o controle de ratos e outros tipos de roedores e os Moluscicidas para o controle de lesmas e caracóis.⁷

Os agrotóxicos podem ainda ser classificados de acordo com o modo de acção e penetração, em não sistémicos (ingestão, contacto, microbiano) e sistémicos (são transportados pela seiva do vegetal); como orgânicos e inorgânicos; e segundo a sua classe química.

Em seguida, descrevem-se alguns exemplos mais correntes.

➤ Insecticidas

Os insecticidas são utilizados para eliminar insectos em geral, atingindo também larvas e ovos, sendo este o agrotóxico mais comum de ser encontrado no ambiente, pode dividir-se em insecticida sintético orgânico, inorgânico, botânico e agente biológico.³ Por sua vez os insecticidas sintéticos orgânicos podem subdividir-se em organoclorados, organofosforados e carbamatos, entre outros.

✓ Organofosforados

Os Organofosforados são utilizados principalmente no controle de pragas, é um composto orgânico degradável contendo ligações carbono-fósforo, são ésteres do ácido fosfórico. Neste grupo encontra-se incluído todos os pesticidas que contêm fósforo e que surgiram da tecnologia química utilizada para a produção de “gases de nervos”, utilizados na Segunda Guerra Mundial.³

Estes insecticidas apresentam uma elevada toxicidade para o ser humano, porém são pouco persistentes nos produtos alimentares.⁸

✓ Organoclorados

Os insecticidas Organoclorados são compostos orgânicos, que como tal o nome indica, possuem cloro na sua constituição. Nestes pesticidas encontram-se incluídos a aldrina e o heptacloro que foram muito usados desde 1950 até 1970, altura em que foram banidos, devido à sua elevada persistência, no meio ambiente, visto que os seus resíduos ainda permanecem actualmente no meio ambiente, daí ser de grande importância a sua monitorização.⁹

Introdução

✓ Carbamatos

Os carbamatos constituem o grupo mais versátil de pesticidas, sendo derivados do ácido carbâmico ($H_2NCOOOH$). Estes apesar de serem frequentemente usados como insecticidas existem alguns membros do seu grupo que são usados como herbicidas, fungicidas e até antibacterianos. ¹⁰ Na água, estes estão sujeitos à foto degradação sob os efeitos de radiação ultravioleta. No meio ambiente estes pesticidas são menos persistentes que os insecticidas organoclorados. ⁸

✓ Piretróides

É a classe de insecticidas mais utilizadas na agricultura, devido à sua baixa toxicidade. Acaba por ser uma alternativa ao uso dos organoclorados, carbamatos e organofosforados, por serem bastante tóxicos. Possuem pouco impacto ambiental e um amplo espectro de acção contra diversos tipos de insectos. ¹¹

Na tabela 2.1 encontram-se representados os insecticidas mais relevantes a serem estudados e a sua estrutura química.

Tabela 2.1- Estrutura química de alguns Insecticidas organofosforados.

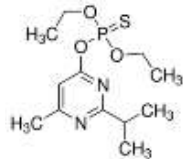
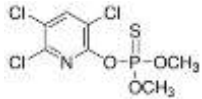
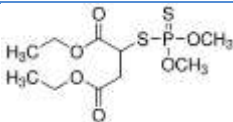
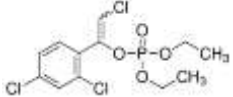
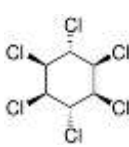
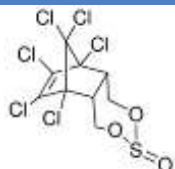
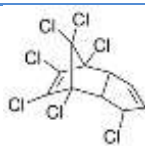
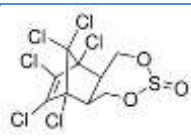
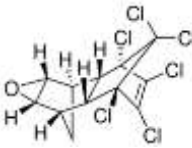
Insecticidas			
Organofosforados			
Composto	Estrutura	Composto	Estrutura
Diazinão		Clorpirifos-metil	
Malatião		Clorfenvinfos	

Tabela 2.2- Estrutura química de alguns Inseticidas organoclorados.

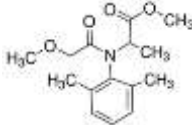
Inseticidas			
Organoclorados			
Composto	Estrutura	Composto	Estrutura
Lindano (γ -HCH)		Endossulfão alfa	
Heptacloro		Endossulfão beta	
Dieldrina			

➤ Fungicidas

Os Fungicidas são utilizados para destruir ou inibir a acção de fungos que atacam geralmente as plantas, são muito comuns e por serem um produto muito tóxico e perigoso, apresentam sérios riscos para o homem e meio ambiente.

Na tabela 2.3 encontra-se representado o fungicida estudado e a sua estrutura química.

Tabela 2.3- Estrutura química de um Fungicida.

Fungicida	
Fenilamida	
Composto	Estrutura
Metalaxil	

➤ Herbicidas

Os Herbicidas são produtos utilizados no controle de ervas daninhas que existem em plantações, competindo por água, luz e nutrientes, servindo também como habitat para pragas e

doenças. O uso dos herbicidas é eficaz, com rápida acção e custos mínimos, mas, porém, são tóxicos para os seres humanos.

✓ Cloroacetamida

Pertencente à classe dos herbicidas, este tipo de agrotóxico é usado principalmente em plantações de milho e soja. Como principais compostos desta classe temos o alacloro e o metolacloro. As cloroacetamidas são inibidoras de crescimento de ervas daninhas.

✓ Dinitroanilina

Dentre as dinitroanilinas, também conhecidas como dinitrobenzeno-monaminas, apresentam uma maior importância comercial os derivados N, N- dialquil-2,6-dinitroanilina. A trifluralina foi a primeira nitroanilina introduzida como pesticida, em 1960, e é hoje o composto mais importante desta classe.

As dinitroanilinas são normalmente aplicadas no solo em uma grande variedade de culturas e, particularmente no inverno e primavera, em cereais. A sua alta lipofílica e baixa solubilidade em água significam que estes compostos estão raramente presentes nas águas superficiais ou água subterrâneas. Algumas dinitroanilinas têm uma considerável pressão de vapor, de modo que a sua volatilização é um importante meio de dissipação no solo. ¹²

✓ Triazina

As Triazinas são bastante tóxicas e persistentes no ambiente, principalmente em ambientes aquáticos, com grande potencial carcinogénico para o homem. O composto mais utilizado oriundo das Triazinas é a Atrazina, sendo o herbicida mais utilizado mundialmente. ¹³

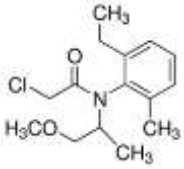
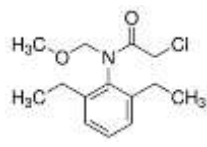
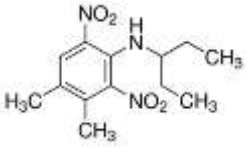
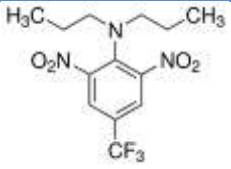
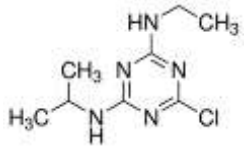
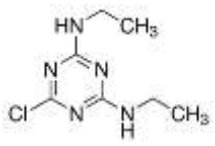
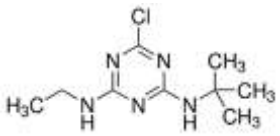
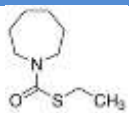
✓ Ditiocarbamato

É um análogo de um carbamato, em que ambos os átomos de oxigénio são substituídos por átomos de enxofre.

Os ditiocarbamatos são utilizados como fungicidas nas plantações de frutas e tabaco. Eles não são tóxicos para os seres humanos, mas podem desencadear reacções alérgicas.

Na tabela 2.4 encontra-se a organização e estrutura química dos herbicidas anteriormente descritos.

Tabela 2.4- Estrutura química de alguns Herbicidas.

Herbicidas			
Cloroacetamida			
Composto	Estrutura	Composto	Estrutura
Metolacoloro		Alacloro	
Dinitrolanilina			
Composto	Estrutura	Composto	Estrutura
Pendimetalina		Trifluralina	
Triazina			
Composto	Estrutura	Composto	Estrutura
Atrazina		Simazina	
Terbutilazina			
Ditiocarbamato			
Composto	Estrutura		
Molinato			

A classificação pode, desta forma, ser dividida de acordo com os alvos de ação e por classe química dos pesticidas, como indica a figura 2.1.

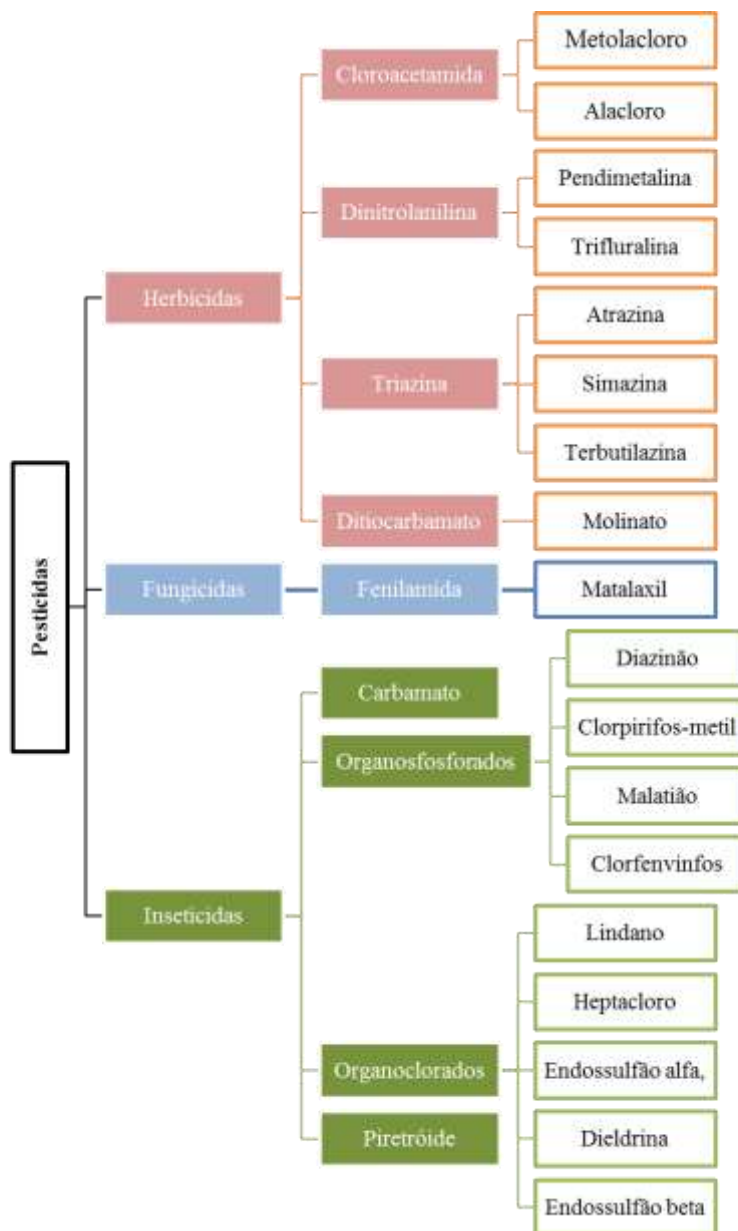


Figura 2.1- Esquema de classificação por alvos de ação e classe química.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) utiliza desde 1975 uma classificação dos pesticidas baseada na sua toxicidade, na qual a classificação se baseia na toxicidade aguda, através do DL_{50} do pesticida. Este parâmetro, DL_{50} , considera a quantidade de substância tóxica que produz uma mortalidade de 50%, em condições controladas e num período de 24 horas.¹⁴

Os pesticidas podem desta forma, ser classificados em quatro categorias consoante o seu nível de perigo e de acordo com as cores dos rótulos, todas definidas por lei:¹⁵

- Classe I: Rótulo Vermelho – São os compostos químicos extremamente tóxicos, de grande risco para a saúde humana e para o meio ambiente. Como exemplo, tem-se o grupo dos organoclorados.

- Classe II: Rótulo Amarelo – De toxicidade alta para os seres humanos. Possui os Carbamatos, como exemplo.

- Classe III: Rótulo Azul – são substâncias consideradas de toxicidade mediana para a saúde humana. Como exemplo, temos os organofosforados.
- Classe IV: Rótulo Verde – são os produtos pouco tóxicos para os seres humanos. Por exemplo, os piretróides.

De acordo com esta classificação de toxicidade os pesticidas mais tóxicos são os insecticidas, seguindo-se os desfolhantes, depois os dessecantes, e os herbicidas e por fim os fungicidas. ¹⁶

2.1.1.2. Origem e destino dos pesticidas no meio ambiente

Os contaminantes da água têm origem na utilização de pesticidas e fertilizantes na agricultura, metais pesados e em matérias orgânicas nas quais podem estar incorporados microorganismos patogénicos. Estes atingem a água superficial e subterrânea pela acção da própria água que através do seu ciclo arrasta esses elementos do solo e do ar. A água contaminada pode afectar o crescimento, reprodução e produtividade dos animais, e deste modo interferir na qualidade dos alimentos para consumo humano. ¹⁰

Uma vez que o pesticida é aplicado no organismo alvo (planta ou animal) todo o meio envolvente é afectado, incluído plantações, organismos do solo e, potencialmente, seres humanos e animais. Uma vez no ambiente, os pesticidas podem se distribuir, degradar ou acumular-se nos diversos compartimentos ambientais (atmosfera, solo, sistemas aquáticos). Desta forma, parte destes poderá ir para o ar ou para as águas superficiais, por emissão ou dispersão através do vento. Por outro lado, o pesticida poderá também escoar para as águas superficiais ou evaporar para o ar. No ar, os pesticidas podem depositar-se em seres humanos, animais, plantas ou sobre o solo, sendo que a partir destes dois últimos o pesticida pode também lixiviar para as águas subterrâneas. ¹⁷

A lixiviação dos agro-tóxicos através dos solos pode causar a contaminação dos lençóis freáticos (reserva de água subterrânea), cuja descontaminação apresenta muitas dificuldades. A persistência de um pesticida depende das suas propriedades físicas e químicas (solubilidade na água, coeficientes de partição, taxas de degradação, taxas de deposição) e as características do meio ambiente. ¹⁸

Após a aplicação de um pesticida e a sua consequente libertação no meio ambiente, pode ocorrer várias situações entre as quais a degradação pela luz solar (fotodecomposição); a degradação térmica; degradação devido à humidade; degradação por acção biológica (microbiana); degradação pela acção do pH do solo; degradação por hidrólise e ou outras substâncias químicas, que podem conduzir à formação de compostos menos tóxicos e nocivos ou o contrário. Por outro lado, muitos dos pesticidas são poluentes orgânicos persistentes pelo

que pode acontecer a sua acumulação nos solos, a sua propagação a grandes distâncias através do ar e da água, sendo que uma das consequências desta mobilidade se foca no facto de poder afectar tanto plantas como animais em sítios muito distantes de onde foram produzidos ou aplicados.^{10,17,19}



Figura 2.2- Dinâmica dos pesticidas no ambiente. ¹⁷

A utilização de pesticidas requer um conhecimento minucioso das suas características e que a aplicação seja a mais adequada possível, de forma a reduzir ao mínimo os seus inconvenientes e tirar todo o partido das vantagens inerentes à sua utilização.

No ambiente aquático o pesticida pode sofrer uma serie de interacções, sendo que esta depende da solubilidade do pesticida na água e das características do sedimento (matéria orgânica, teor de argila e pH).

2.1.1.3. Efeito dos pesticidas na saúde humana

No meio ambiente os pesticidas contaminam o solo, o ambiente aquático, podendo surgir resíduos em alimentos, que por sua vez afectam a saúde humana.

Os benefícios das utilizações destes são geralmente medidos em termos económicos enquanto os riscos são medidos em termos de saúde pública e ambiente, o que leva ao extremo de comparar dinheiro com vidas humanas, sendo que a solução passaria por um meio termo, entre a realidade económica e a sensatez ambiental e/ou humana.

A maior problemática associada ao uso de pesticidas consiste na sua inadequada utilização, elevada frequência de uso e aplicação em época errada. Ainda outro inconveniente, é o facto de não haver conhecimento das interacções entre os vários pesticidas e outros

componentes que possam existir previamente na água, podendo surgir consequências imprevisíveis.¹⁰

A contínua utilização destes agro-tóxicos levou a que a comunidade científica tivesse que monitorizar e controlar o uso destes de forma acentuada, principalmente se o recurso hídrico potencialmente contaminado for destinado para a produção de água para consumo humano (Legislação relativa aos pesticidas- Anexo V)

De acordo com a Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA), os efeitos dos pesticidas na saúde humana dependem do tipo de pesticida que for usado.

A exposição aos pesticidas, seja ela aguda ou crónica, está associada a vários efeitos negativos na saúde onde estão incluídos, entre outros, o cancro, neuropatias periféricas, desordens neuro-comportamentais, neurodegenerescência do cérebro que pode estar associada com o desenvolvimento da doença de Parkinson, dermatites do tipo irritante ou alérgico, desregulação endócrina, malformações, morte fetal ou atraso do crescimento intra-uterino.^{20,21}

Tabela 2.5- Efeito de alguns pesticidas na saúde humana.^{20,21}

Classificação	Classe Química	Efeitos Agudos	Efeitos Crónicos
Insecticidas	Organofosforados e Carbamatos	Fraqueza Cólica abdominal Vómitos Espasmos musculares Convulsões	Efeitos neurologicos retardados Alterações cromossomais Dermatites de contacto
	Organoclorados	Náuseas Vómitos Contrações musculares involuntárias	Arritmias cardiacas Lesões renais
	Piretróides	Espirros Excitação Convulsões	Alergias Asma brônquica Irritação das mucosas Hipersensibilidade
Fungicidas	Ditiocarbamatos	Tonturas Vómitos Tremores musculares Dor de cabeça	Alergias respiratórias Dermatites Doença de Parkinson Cancro
	Dinitrofenóis e Pentaclorofenol	Dificuldade respiratória Hipertermia Convulsão	Cancro Dermatites
Herbicidas	Fenoxiacéticos	Perda de Appetite Enjoo Vómito	Indução da produção das enzimas hepáticas Cancro
	Bipiridilos	Sangramento nasal Fraqueza Desmaio Conjuntivites	Lesões Hepáticas Dermatites Fibrose pulmonar

Os pesticidas são produtos tóxicos e a sua toxicidade (capacidade para causar danos nos organismos vivos) depende, fundamentalmente, da sua composição química e da concentração em que se apresentam.²²

O risco de intoxicação depende, assim:

- Da toxicidade da substância activa (em função do grupo químico a que pertence);
- Do tempo de exposição (tempo de contacto com o pesticida);
- Das condições de manipulação e de aplicação;
- Das condições ambientais;
- Da forma como entra para o organismo humano (contacto, ingestão ou inalação).

A correcta avaliação de todos estes aspectos torna-se, pois, fundamental para uma adequada selecção das medidas de prevenção a adoptar.²²

2.1.2. Compostos Orgânicos Voláteis

As águas superficiais e subterrâneas que se encontram destinadas à produção de água para consumo humano, são geralmente sujeitas a um processo de tratamento que inclui uma fase final de desinfecção. O processo de desinfecção é um passo muito importante nas águas de consumo, no entanto foi detectado que o cloro utilizado neste processo contribuía para a formação de subprodutos (DBPs - *Disinfection by products*). Alguns destes subprodutos de desinfecção já estão identificados como tóxicos e potencialmente carcinogénicos.

O cloro é aplicado na água potável para eliminar microorganismos e / ou para garantir uma determinada concentração de cloro residual nos sistemas de distribuição de água potável, impedindo o crescimento de novos microorganismos. O seu uso neste processo deve-se à sua eficácia e baixo custo.²³

As espécies e a concentração dos subprodutos formados dependem largamente das condições em que ocorre a desinfecção, nomeadamente da dose de cloro (concentração e tempo de contacto), da temperatura, do pH e da composição da água (concentração e natureza da matéria orgânica natural). Deste modo, são efectuados vários estudos na tentativa de criar modelos que permitam compreender melhor a formação dos DBPs na água e quais as principais metodologias a aplicar no tratamento de forma a reduzir a sua formação.²⁴

Nas Estações de Tratamento de Água (ETA), a quantidade e variedade de subprodutos formados são maiores na desinfecção primária da água bruta (antes da aplicação de qualquer outro processo de tratamento) do que na desinfecção final, em que devido às operações de tratamento, a montante é menor a quantidade de compostos orgânicos formados na água tratada.²⁵

Os DBPs formados com o cloro resultam da reacção deste com a matéria orgânica presente na água, durante a fase de tratamento. Na cloragem da água são formadas várias espécies de subprodutos e de entre elas, as que apresentam maior risco para a saúde do consumidor com base no actual conhecimento de efeitos toxicológicos, são os trihalometanos (THMs) e os ácidos haloacéticos (HAAs).²⁶

Por outro lado, também podem ser usados outros processos de desinfecção como é o caso da ozonização, radiação ultravioleta, cloraminação e a aplicação de dióxido de cloro.²⁷

Os THMs são compostos orgânicos halogenados com a fórmula molecular CHX_3 , em que o X pode representar o flúor, o cloro, o bromo ou o iodo, ou seja, um halogéneo, ou uma combinação de halogéneos.

Os trihalometanos resultantes da desinfecção da água com cloro são quatro: clorofórmio, bromodichlorometano, dibromochlorometano e bromofórmio. De salientar que os halogéneos presentes nestes subprodutos são o bromo e o cloro. Isto deve-se ao facto da velocidade de reacção de substituição ou de halogenação por parte do bromo ser maior do que a

do cloro, permitindo que, mesmo que a concentração do ião brometo se encontre num nível vestigial em relação à do cloro, ocorram espécies de subprodutos com diferentes níveis de substituição do bromo. Todos os trihalometanos apresentados são tóxicos para o homem e podem ter diversos efeitos na saúde humana, segundo estudos da Agência de Protecção Ambiental Norte Americana (EPA - *Environmental Protection Agency*). Esses efeitos podem estar relacionados com o sistema nervoso central, serem cancerígenos e poderem afectar diversos órgãos, nomeadamente o fígado, rins e sistema reprodutivo, e por esse motivo a exposição a estes compostos deve ser minimizada.²⁸

Os efeitos adversos para a saúde devido à presença dos THMs na água de consumo levaram à exigência de métodos analíticos simples, rápidos e confiáveis para sua determinação.²⁹

Existem vários métodos analíticos para a análise de THMs e outros compostos orgânicos voláteis em água, tais como a extracção líquido-líquido, a técnica de *headspace* estática, a técnica de purga e armadilha e a técnica de microextração em fase sólida.^{30,31}

Os subprodutos de desinfecção mais estudados são os formados a partir da cloragem da água. Embora já tenham sido identificadas várias centenas de subprodutos de desinfecção, os mais predominantes são os trihalometanos e os ácidos haloacéticos.

A tabela 2.6 indica os principais subprodutos formados pelos desinfectantes utilizados nas águas.

Tabela 2.6- Principais subprodutos formados pelos desinfectantes utilizados.³²

Cloro	Ozono	Dióxido de cloro	Cloroaminas
<ul style="list-style-type: none"> • Trihalometanos • Ácidos haloacéticos • Haloacetonas • Halonitrilos • Haloaldeídos • Haloálcoois • Haloésteres • Haloamidas • Aldeídos, cetonas e álcoois • Nitrilos • Fenóis aromáticos • Ácidos carboxílicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Compostos inorgânicos • Aldeídos e cetoaldeídos • Ácidos carboxílicos • Hidroxi-ácidos • Fenóis aromáticos • Álcoois, ésteres • Nitrilos • Compostos heterocíclicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Compostos inorgânicos • Ácidos carboxílicos • Haloácidos • Halocetonas • Compostos aromáticos • Aldeídos e ésteres 	<ul style="list-style-type: none"> • Trihalometanos • Ácidos haloacéticos • Haloácidos • MX e EMX • Halocetonas e haloaldeídos • Halonitrilos • Halonitrometanos • Haloésteres • Haloálcoois • Haloamidas • Haloésteres • Halofenóis aromáticos

A legislação nacional aplicável às águas superficiais e subterrâneas utilizadas na produção de água para consumo humano, bem como às águas para consumo humano, abrange um elevado número de parâmetros organolépticos, físico-químicos e microbiológicos, que permitem determinar a qualidade da água desde a sua origem até ao ponto de consumo. A legislação relativa aos subprodutos de desinfecção encontra-se em anexo IV.

2.2. Amostragem

A colheita de uma amostra de água é uma operação delicada e que requer o maior cuidado pois condiciona os resultados analíticos e posteriormente, a interpretação que sobre eles se efetuar. Para que um estudo de qualidade de água seja bem sucedido é fundamental desenvolver e adotar técnicas de amostragem adequadas, que garantam que a amostra colhida é representativa.

2.2.1. Amostragem Pontual

A amostragem pontual ou tradicional é realizada em frascos de recolha, nomeadamente frascos de vidro âmbar. A amostragem pontual aplica-se a amostras de água, nomeadamente, águas naturais (superficiais e subterrâneas) destinadas à produção de água para consumo humano, águas de processo e águas para consumo humano destinadas à realização de ensaios microbiológicos, biológicos e físico-químicos.

A colheita das amostras de água para ensaio é uma operação que envolve cuidados especiais e que condiciona os resultados analíticos e a sua interpretação. Uma amostra deve ser homogênea, representativa e obtida sem modificar as suas características físico-químicas e microbiológicas/biológicas.



Figura 2.3- Frascos de amostragem utilizados na análise de águas.

2.2.2. Amostradores Passivos

A amostragem passiva, com recurso ao uso de dispositivos começou a ser desenvolvida na década de 1970, sendo inicialmente pensada para a análises de poluentes atmosféricos. Os primeiros estudos que relatam o uso de amostradores em ambientes aquáticos foram publicados nos anos 80, sendo que só anos mais tarde surgiram os amostradores para análises no solo e em sedimentos.³³

Em 1980, *Byrne e Aylott* foram os primeiros a patentear um dispositivo simples que permitia a amostragem de contaminantes orgânicos na água. O dispositivo consistia num reservatório com um solvente orgânico não polar separado da água por membranas poliméricas não porosas. As membranas utilizadas no dispositivo incluíam celulose, cloreto de vinilo, fluoreto de polivinilideno e politetrafluoroetileno.³⁴

Actualmente existem vários amostradores no mercado para as mais diferentes análises e nas mais diferentes matrizes. Os amostradores têm se mostrado uma ferramenta importante na triagem, quantificação e monitorização de contaminantes orgânicos e inorgânicos no meio ambiente.

A escolha do amostrador adequado depende de vários factores como o tipo de matriz a ser analisada, as características físicas e químicas dos analitos, duração da amostragem, custo, entre outros. Em determinadas situações é necessário e interessante que se utilize mais de um tipo de amostrador para que uma análise mais profunda acerca das condições ambientais de um determinado local seja possível.³⁵

A utilização da amostragem passiva apresenta de maneira geral algumas vantagens como a utilização de dispositivos pequenos, leves e simples de manusear. Devem ser também insensíveis aos interferentes e, sobretudo, sensíveis ao analito ou analitos de interesse. A amostragem passiva consiste na recolha de analitos num determinado período de tempo, utilizando apenas um pequeno dispositivo. Isso pode ser extremamente interessante nos casos em que o local de amostragem se encontra distante do laboratório. Geralmente, são de fácil colocação no local a monitorizar e tornam os procedimentos de análise em laboratório mais simples após serem retirados do terreno.^{33,35-38}

Outras vantagens dos amostradores passivos incluem a redução no número de recolhas e de análises de amostras, o que contribui para a diminuição do custo final de programas de monitorização da qualidade das águas, e ainda a redução da decomposição da amostra pelo transporte e/ou armazenamento.

Os dispositivos quando colocados no terreno devem de ter em conta uma série de factores, para que estes possam efectuar a amostragem de forma eficiente, nomeadamente:⁵

- i) O meio de amostragem, ou a matriz (ar, água, solo, ou várias combinações destes, tais como sedimentos);

- ii) As propriedades químicas e físico-químicas do analito de interesse;
- iii) Forma do analito (ionizado, adsorvido, etc) e concentração na amostra;
- iv) O tipo de medida necessária (quantitativa, qualitativa);
- v) Duração desejada da amostragem;
- vi) Variabilidade dos parâmetros ambientais em torno do amostrador ou na amostra em que os amostradores são implantados;
- vii) Custo e disponibilidade

Nestes processos de amostragem, os amostradores podem ser usados para monitorizar a concentração de diversos tipos de analitos num determinado intervalo de tempo: metais, aniões inorgânicos, compostos orgânicos polares (pesticidas polares e compostos farmacêuticos), compostos orgânicos não polares (pesticidas não polares), bem como hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH), bifenilos policlorados (PCB), entre outros.³⁹

A amostragem passiva é uma técnica de amostragem que utiliza a difusão de gradiente para recolher os poluentes durante um período de dias ou semanas em que se encontram expostos no meio ambiente. Assim sendo, esta técnica baseia-se no fluxo livre das moléculas do analito do meio do qual se pretende recolher a amostra, por exemplo nas águas, para o meio de recolha, o amostrador passivo. Este processo ocorre segundo a 1ª lei de *Fick*, através das forças directivas de difusão, que tem em conta o potencial químico dos analitos nos dois meios. No amostrador passivo encontra-se a fase receptora que poderá ser um solvente, uma resina polimérica ou um adsorvente poroso.^{33,40}

Este processo de difusão ocorre até que os potenciais químicos da substância a ser analisada no material adsorvente e na matriz da amostra se tornem iguais (equilíbrio) ou até que o período de amostragem seja interrompido. Dependendo do tipo de barreira, da geometria do amostrador e do tempo de amostragem, um amostrador passivo pode funcionar em três fases distintas: fase cinética (linear), fase pseudo-linear (curvilíneo) ou fase de equilíbrio.^{35,36,41}

A figura 2.4 mostra o funcionamento ou fases do amostrador passivo na captação dos analitos.

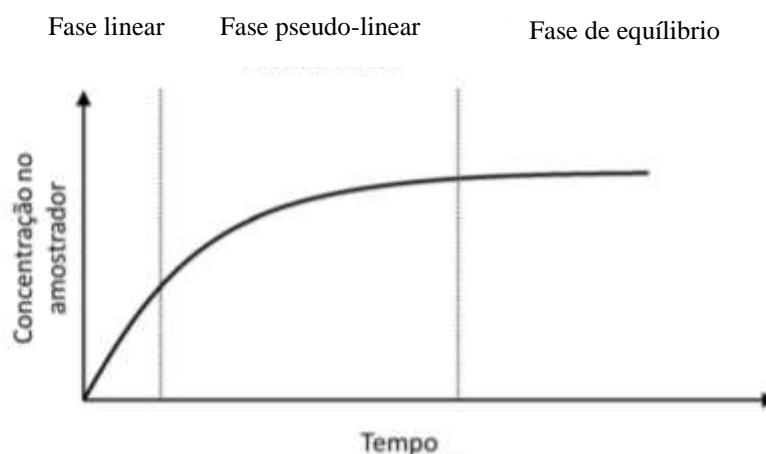


Figura 2.4-Fases de captura dos analitos pelos amostradores. ³⁵

Na fase linear de captura, o adsorvente actua como um “poço infinito” para os contaminantes, sendo que a taxa de dessorção dos analitos da fase receptora para a água é desprezável comparada com a taxa de captura. Esta fase dura até que ocorra aproximadamente metade da saturação do adsorvente, sendo que é a partir deste momento que na figura começa a surgir uma curva mais curvilínea.

No final, quando o tempo de exposição aumenta, atinge-se a fase de equilíbrio, onde a taxa de captura e dessorção dos analitos é igual. ⁴²

De acordo com o tipo de captura, os dispositivos de amostragem passiva podem ser divididos em dois tipos: amostradores de equilíbrio e amostradores de não-equilíbrio. Nos amostradores de equilíbrio, o tempo de exposição é suficientemente grande para permitir que seja atingido um equilíbrio termodinâmico entre a água e a fase receptora ⁴⁰

Estes amostradores de equilíbrio, estudados nesta tese, caracterizam-se por atingirem um rápido equilíbrio entre os contaminantes presentes na água em análise e os contaminantes dentro do amostrador, o que pode ocasionar um retorno dos analitos para a água, caso ocorra uma diminuição da concentração no meio em análise. ³³

Os amostradores de não-equilíbrio, também conhecidos como dispositivos de amostragem cinética ou integrativa, caracterizam-se por não se atingir um equilíbrio entre a fase receptora e o meio amostrado. Assim sendo, estes amostradores têm uma grande capacidade de recolher os analitos de interesse durante o período de amostragem. Admite-se que a taxa de transferência de massa para a fase receptora é linearmente proporcional à diferença entre a actividade química do contaminante na água e a fase receptora. Na fase inicial de exposição, a taxa de dessorção do analito da fase receptora é negligenciável e o amostrador trabalha na fase de captura linear. A vantagem destes amostradores é que podem ser usados onde a concentração de contaminantes na água seja variável e também para captar analitos oriundos de eventos pontuais e em pequenas quantidades, o que geralmente não é detectado pela

amostragem tradicional. As propriedades físicas e químicas dos analitos também interferem no tipo de fase do amostrador. É possível que os amostradores possam estar em equilíbrio para alguns contaminantes ambientais durante a amostragem no terreno e não estejam em equilíbrio para outros compostos.^{33,40}

Diversos modelos de amostradores estão disponíveis para uso nas análises ambientais em diferentes matrizes. Basicamente, todos eles são constituídos por uma barreira metálica e um adsorvente.

Na figura 2.5 encontram-se representados exemplos de alguns amostradores passivos usados em análises ambientais nas águas.

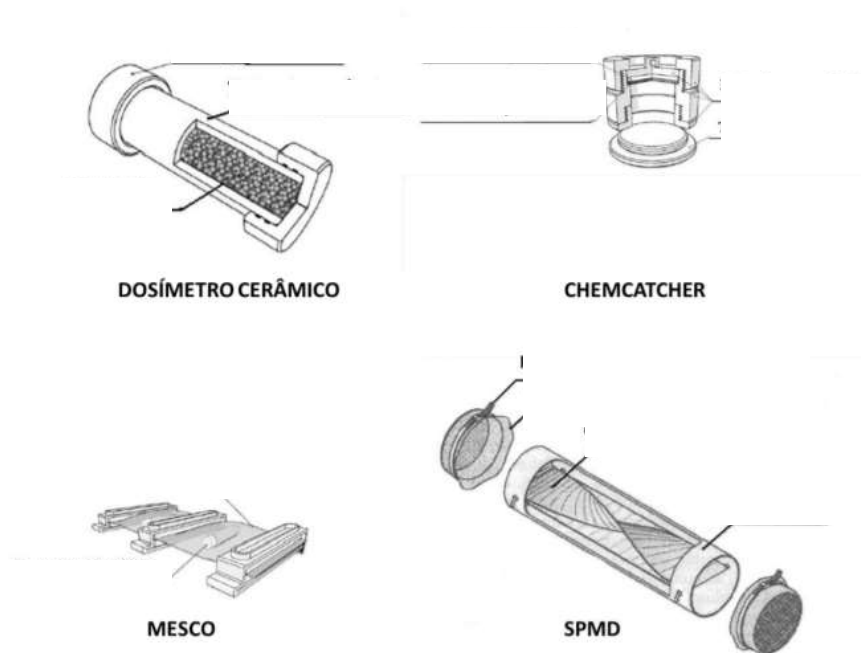


Figura 2.5- Alguns amostradores passivos usados em análises ambientais de água.^{33,38}

Na tabela 2.7 encontram-se alguns exemplos de outros amostradores passivos já utilizados na monitorização de alguns contaminantes, respectivos analitos de interesse, vantagens e desvantagens na sua utilização, bem como método de extracção proposto para cada amostrador.

Nesta tabela é feita referência a quatro tipos de amostradores passivos, sendo que dois deles permitem a adsorção de compostos inorgânicos, nomeadamente o *Chemcatcher* e o *PLM*, e os outros dois restantes permitem a adsorção de compostos orgânicos.

Tabela 2.7- Resumo de amostradores passivos alternativos existentes no mercado. ^{5,40}

Amostrador	Nome completo	Construção	Análito	Proposta do amostrador	Tempo de exposição do amostrador	Vantagens	Desvantagens	Preparação das amostras
Chemcatcher	Amostrador Passivo universal (<i>Universal passive sampler using Empore disk</i>)	Membrana de difusão de LDPE ou PES	Cd, Cu, Ni, Pb e Zn	Integração	14 dias a 1 mês	Selectividade da amostra pode ser ajustada, através de membranas e discos	Precisão	Extracção ácida
PLM	Membrana líquida de permeação (<i>Permeation liquid membrane</i>)	Suporte hidrofóbico microporoso	Cu, Pb	Biodisponibilidade dos metais	Horas	Selectividade do amostrador pode ser ajustada	Extração complicada, uso de muito solvente	Extração por solvente
PISCES	Amostrador passivo de concentração / extração (<i>Passive in situ concentration/extraction samplers</i>)	Hexano numa membrana de Polietileno	Compostos hidrofílicos apolares, PCB	Difusão molecular de contaminantes orgânicos dentro do solvente colectador	2 semanas	-----	-----	Redução do volume da fase receptora
Ceramic dosimeter	Dosímetro cerâmico	Tubo de cerâmica preenchido com fase sólida	PAHs, BTEX, Hidrocarbonetos clorados	Integração em águas subterrâneas	1 ano	Não necessita calibração no laboratório, bom para monitorizar durante longos períodos.	Pouco sensível	Extração por solvente ou dessorção termal

2.2.2.1. SPMD

O dispositivo com membranas semipermeáveis, SPMD (do inglês *Semipermeable membrane devices*), foi desenvolvido por Huckins, em 1990, de forma a permitir estudar a biodisponibilidade de compostos químicos hidrofóbicos.⁴³ Este amostrador passivo lipofílico também pode ter a designação de EWL, do inglês *Exposmeter Water Lipophilic*.

Esta a técnica mais antiga que se conhece existindo várias publicações científicas mencionando o seu uso na amostragem de poluentes orgânicos.



Figura 2.6- Amostrador passivo SPMD.

O SPMD é constituído por uma membrana de polietileno de baixa densidade (LDPE), com cerca de 90 cm de comprimento, uma largura de 2,5 cm, espessura de 75–90 μm e com uma área superficial de 450 cm^2 . O interior da membrana é constituído por um lípido apolar (1,2,3-tri-cis-9-octadecenoil glicerol) com uma pureza elevada (> 95%) .A massa da trioleína é de 0,91 g (1 mL) e a massa do SPMD é de aproximadamente 4,6 g.⁴³

O LDPE é um material não poroso que possui cavidades com um tamanho típico de 1 nm. Esta limitação de tamanho dos poros permite excluir as moléculas maiores, ou seja, impede as moléculas de dimensões superiores de entrar no interior da membrana.

A selectividade da amostragem do SPMD é limitada pelas propriedades da membrana de polietileno, nomeadamente pela exclusão de tamanho das partículas do analito (Figura 2.7) e pelo potencial de polaridade / ionização do mesmo.⁴⁴

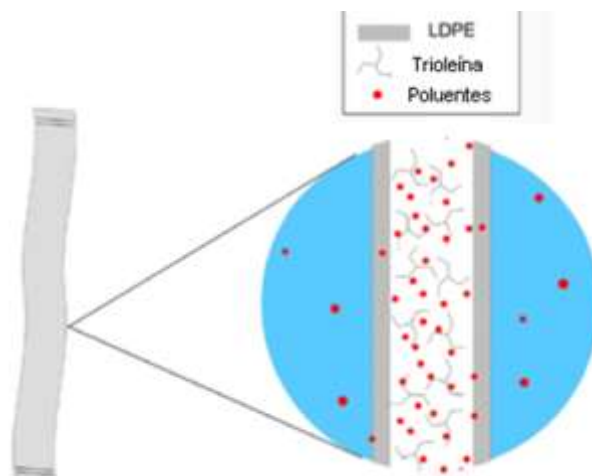


Figura 2.7- Ilustração do movimento dos poluentes/anlitos através dos poros da membrana, e retenção de outros poluentes de maiores dimensões (exclusão da membrana).⁴⁴

A amostragem do SPMD pode ser influenciada por diversos factores, entre os quais temos a configuração do amostrador e as propriedades físico-químicas dos poluentes, para além da temperatura, do crescimento de microorganismos no dispositivo, das condições hidrodinâmicas (velocidade e turbulência da água) e da salinidade.⁴⁵

Apenas os contaminantes verdadeiramente dissolvidos e não ionizados difundem-se através da membrana LDPE e podem ser separados pelo amostrador. No interior da membrana, a Trioleína representa a fase de recepção com alta capacidade para compostos com $\log K_{ow} > 3$ (coeficiente de partição octanol / água).

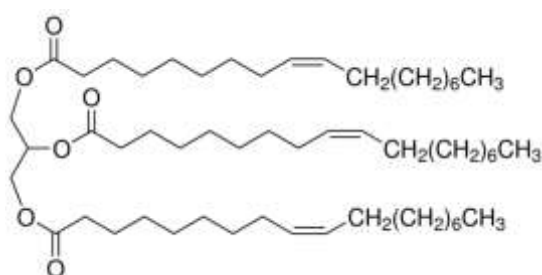


Figura 2.8- Estrutura química da trioleína

Quando o amostrador SPMD é colocado no ambiente aquático, os compostos orgânicos hidrofóbicos são isolados passivamente e acumulados no amostrador. A selectividade do amostrador é baseada no tamanho das moléculas dos analitos e na sua capacidade para se dissolver na fase receptora. Devido à natureza integrativa do processo de amostragem, os dispositivos podem ser expostos em intervalos de dias ou meses, mas o período de amostragem física varia entre 14 a 30 dias. O processamento das amostras para extracção dos analitos envolve: a remoção dos microorganismos, a extracção ou diálise e a purificação dos extractos obtidos.

Como referido, os SPMD concentram compostos orgânicos hidrofóbicos que tenham $\log K_{ow} \geq 3$ bem como também permite concentrar todos os compostos neutros hidrofóbicos com massas molares menores que 600 Da, fornecendo desta forma uma larga faixa de aplicabilidade no terreno tendo em conta a classe química e a massa molar dos compostos. Assim sendo, a capacidade de acumulação de compostos hidrofóbicos pelo amostrador está directamente relacionada com o seu coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}). Os compostos que tiverem valores de K_{ow} mais altos têm maior possibilidade de serem concentrados no dispositivo, sendo posteriormente possível analisar os seus níveis de contaminação.^{46,47}

Como exemplo de compostos com $\log K_{ow} \geq 4,4$ estão incluídos quase todos os PCBs, dioxinas e furanos, pesticidas organoclorados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.⁴⁸

Os compostos hidrófobos ou apolares são caracterizados pela falta de grupos funcionais polares e um potencial muito baixo para ionização em pHs ambientais (isto é, no intervalo de cerca de 4,5 a 9). Algumas variáveis como a salinidade, podem afectar as concentrações dissolvidas de compostos hidrofóbicos em águas ambientais e, portanto, as quantidades de resíduos acumuladas por uma SPMD.

Na tabela 2.8 encontram-se listados alguns dos compostos de interesse possíveis de analisar com este amostrador, sendo que esta membrana não é adequada para a amostragem de moléculas orgânicas muito grandes, compostos orgânicos ionizados e metais. No caso de compostos, como os clorofenóis com diferentes pKas, é o pH do meio ambiente que determina a razão de proporção de espécies ionizadas em neutras, o que influencia directamente a capacidade do amostrador SPMD para concentrar este tipo de composto.

Tabela 2.8- Alguns compostos detectados pelo amostrador SPMD.³⁴

Compostos detectados pelo SPMD
<ul style="list-style-type: none">• Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs)• Bifenilos policlorados (PCBs)• Pesticidas organoclorados, organofosforados• PBDEs (Éteres difenílicos polibromados)• Compostos Organoclorados• Clorobenzenos• Dioxinas• Furanos• Fragâncias• Ftalatos• Contaminantes Apolares, essencialmente, compostos com $\log K_{ow} > 3$

Os SPMD devem ser acondicionados em recipientes apropriados antes e após a recolha destes do terreno, sendo que as amostras devem ser armazenadas a temperaturas baixas, nomeadamente a -15 °C para a preservação dos analitos até o momento da análise. Por outro lado, o contacto do amostrador com o ar deve ser evitado, uma vez que pode ocorrer

contaminação por compostos voláteis. Os técnicos que os manuseiam devem evitar o uso de loções, perfumes, ou outros cosméticos que possam ser concentrados no dispositivo antes da sua colocação no terreno. No entanto deve-se também ter em conta o acondicionamento e transporte antes e após a exposição, a selecção do local para exposição, a instalação do dispositivo, a recolha das amostras e os procedimentos laboratoriais.⁴⁷



Figura 2.9- Amostrador SPMD e respectivo suporte de colocação no terreno.

Actualmente, o uso deste tipo de amostrador tem-se demonstrado extremamente vantajoso na determinação de fontes de poluição, na estimativa da concentração média dos analitos ao longo do tempo e na simulação da concentração de compostos químicos biodisponíveis.⁴⁷

2.2.2.2. POCIS

O Amostrador Integrativo de Compostos Orgânicos Polares, do inglês POCIS – *Polar Organic Chemical Integrative Sampler*, foi desenvolvido em 1999. Este amostrador passivo lipofílico também pode ter a designação de EWH, do inglês *Exposmeter Water Hydrophilic*.

O amostrador é formado por uma fase sólida adsorvente (ou mais de uma) encapsulado por duas membranas microporosas semipermeáveis presas com auxílio de anilhas metálicas (aço inox ou alumínio), como é visível pela figura 2.10. A área de superfície geométrica total de exposição da membrana (dois lados) corresponde a 45,8 cm².⁴⁹



Figura 2.10- Amostrador passivo POCIS.

Como o próprio nome sugere, o dispositivo permite a amostragem de compostos orgânicos polares (hidrofílicos), especialmente compostos que apresentem um coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) menor que 3.⁴⁹

A membrana microporosa do POCIS actua como uma barreira entre o adsorvente e o meio ambiente, permitindo a passagem dos analitos enquanto que as partículas em suspensão, colóides e biota (incluindo microrganismos) são excluídas. Diversos tipos de membranas podem ser utilizados no POCIS, tais como polietileno de baixa densidade, fluoreto de polivinilideno, celulose regenerada, copolímero acrílico, nylon, propileno hidrofílico e poliétersulfona. De todas estas, a membrana de poliétersulfona foi a que apresentou uma maior taxa de captação de analitos polares, maior durabilidade e uma mínima formação de biofilme.⁴⁹

O amostrador POCIS existe actualmente em duas configurações no mercado; a genérica e a farmacêutica. A configuração genérica, também conhecida como configuração pesticida, é formada por uma mistura de três adsorventes: resina de poliestireno-divinilbenzeno hidroxilado (Isolute ENV+) /adsorvente carbonáceo (Ambersorb 1500), 80:20 (m/m), disperso num copolímero de estireno-divinilbenzeno (S-X3 Bio Grânulos).

A configuração farmacêutica é composta por uma fase receptora chamada Oasis HLB, um copolímero hidrofílico-lipofílico, formado por uma mistura dos compostos N-vinilpirrolidona e divinilbenzeno.⁴⁹

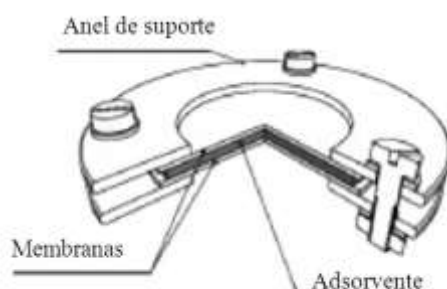


Figura 2.11- Estrutura do POCIS.⁵⁰

É de salientar que embora a configuração genérica tenha sido desenvolvida com o intuito de captar pesticidas e, também algumas hormonas, na prática tem-se verificado uma maior captação de herbicidas com a configuração farmacêutica do POCIS.⁵¹

Em contrapartida, em 2010 surgiram outros estudos que indicavam que a captação de fármacos seria maior com a configuração pesticida do POCIS.⁵²

Actualmente, a configuração farmacêutica é a mais usada por ser mais fácil de manipular e também por requerer o uso de solventes menos tóxicos na eluição dos analitos captados.³⁶

A extração dos analitos geralmente é feita com metanol para a configuração farmacêutica e com uma mistura de metanol: tolueno: diclorometano (1:1:8 v/v) para a configuração pesticida do POCIS.^{51,53,54}

O amostrador POCIS, no entanto, é um amostrador versátil e permite a utilização de outros solventes na eluição e também diferentes adsorventes, como o C-18, dependendo das características dos analitos que se deseja estudar.⁵⁵

Ao contrário dos amostradores que atingem rapidamente o equilíbrio com o meio amostrado, o amostrador POCIS necessita de um intervalo grande de tempo para que seja alcançado o equilíbrio (fase linear).⁴⁹

Actualmente, mais de 300 compostos já foram detectados ou quantificados em laboratório ou em campo e cerca de 70 desses compostos possuem $\log K_{ow} > 4$, demonstrando que a validação do POCIS requer uma investigação mais aprofundada.³⁶

Na tabela 2.9 encontram-se alguns exemplos de compostos que podem ser detectados pelo amostrador POCIS.

Tabela 2.9- Alguns compostos detectados pelo POCIS.³⁴

Compostos detectados pelo POCIS
<ul style="list-style-type: none"> • Fármacos • Pesticidas Polares • Metabolitos e Produtos de degradação • Herbicidas • Hormonas sintéticas e naturais • Herbicidas (Triazinas) • Antibióticos

Além das vantagens anteriormente atribuídas aos amostradores passivos no terreno, o POCIS constitui uma ferramenta capaz de eliminar ou minimizar as inúmeras desvantagens apresentadas pelas técnicas tradicionais de recolha utilizadas, na maioria dos programas de monitorização aquática.



Figura 2.12- Suporte e amostrador passivo- POCIS.

Em resumo, os amostradores passivos demonstram diversas vantagens: não exigem a recolha e o transporte de grandes quantidades de garrafas de água para o laboratório, permitem diminuir o risco de contaminação da amostra ou perda dos analitos por adsorção, degradação e volatilização, permitem reduzir os custos, pelo facto de um único dispositivo conseguir recolher informação de uma grande área, requerem poucas análises - evitam enormes gastos de energia nos processos de refrigeração, filtração e pré-concentração no laboratório.

Em seguida, na tabela 2.10 encontram-se alguns exemplos de compostos detectados pelos amostradores SPMD e o amostrador POCIS, bem como os respectivos Log K_{ow} .

Tabela 2.10- Exemplos de alguns compostos e respectivos Log K_{ow} para o amostrador SPMD e POCIS.

SPMD Log K_{ow} >3		POCIS Log K_{ow} <3	
Clorpirifos	4,7	Atrazina	2,8
Diclorodifeniltricloroetano (DDT)	6,9	Cianazina	2,1
Fluoranteno	5,5	Diurão	2,8
Lindano	3,5	Isoproturão	2,5
Metolaclo	3,1	Propacloro	2,3
Pendimetalina	5,2	Propazina	2,9

Existem cada vez mais estudos publicados na área dos amostradores passivos em diferentes ambientes aquáticos (rios, lagos, lagoas, estuários, esgotos, água do mar) que relatam a captação de compostos orgânicos como pesticidas, fármacos, hormonas, produtos de cuidados pessoais, esteróides, alquilfenóis e outros poluentes emergentes.

2.3. Preparação de Amostra

O principal objectivo dos métodos de preparação de amostra é garantir que os analitos com interesse na matriz original são transferidos para um vial, através de uma forma adequada, permitindo posteriormente a correcta análise. Existem diversas técnicas de extracção da amostra dependendo não só da natureza da amostra em si, mas também do que se pretende analisar e quantificar, sendo que este é um passo extremamente importante para o sucesso da análise. Após a extracção, os solventes orgânicos devem ser concentrados de forma a permitir que estes sejam depois analisados.

2.3.1. Extração acelerada com solvente - ASE

A Extração acelerada com solvente, ou do inglês *Accelerated Solvent Extraction*, é uma técnica de extracção automática que utiliza elevadas pressões e temperaturas que permite a redução do tempo de extracção. O ASE é uma técnica de extracção de compostos orgânicos a partir de amostras sólidas e semi-sólidas com solventes líquidos.⁵⁶⁻⁵⁸

Os sistemas ASE utilizam solventes líquidos orgânicos e aquosos a elevadas temperaturas e pressões para aumentar a eficiência do processo de extracção. O aumento da temperatura acelera a cinética da extracção permitindo deste modo, aumentar a capacidade dos solventes em solubilizar os analitos, e a pressão elevada mantém o líquido do solvente acima do seu ponto de ebulição, garantindo extracções seguras e rápidas.⁵⁷

A utilização deste método de extracção incide principalmente na utilização de temperaturas (até 200 ° C) e pressão (1500 psi) elevadas, que reduzem os tempos de extracção e o consumo de solvente, O equipamento utiliza também uma bomba (70 mL / min.) que permite extracções rápidas (tipicamente 12 a 20 minutos); por outro lado o design do forno garante um controle preciso da temperatura para uma excelente reprodutibilidade; é de salientar também o controlador de solvente que permite misturar e distribuir até três solventes e por último o sistema *Thermo Scientific™ SmartRun™* que garante que o tamanho da célula de extracção e o tamanho do recipiente de recolha são ajustados para otimizar o processo de extracção.



Figura 2.13- Sistema ASE.

A Extração acelerada com solvente é utilizada em uma ampla gama de indústrias e pode ajudar o laboratório analítico a melhorar sua produtividade, reduzindo desta forma o tempo da extração da amostra. Os laboratórios analíticos esforçam-se para desenvolver métodos nos quais os resultados desejados sejam obtidos de forma rápida, menos dispendiosa e mais automatizada a fim de melhorar a sua produtividade. A técnica foi desenvolvida de forma a evitar os custos associados à preparação das amostras, bem como os erros que se encontram associados a qualquer processo analítico que acontecem durante a preparação da amostra, permitindo ainda a redução do tempo de extrações e dos solventes requeridos quando se usa as técnicas tradicionais

A figura 2.14 mostra um esquema do processo de extração, assim sendo, a amostra sólida é carregada numa célula de extração. As células de extração são carregadas numa bandeja de células e os recipientes de recolha (frascos) são carregados numa bandeja de recolha. Um braço robótico transfere cada célula separadamente para o forno para que posteriormente ocorra a sua extração, que é realizada com a passagem do solvente ou mistura de solventes, a uma temperatura definida pelo utilizador. ⁵⁶

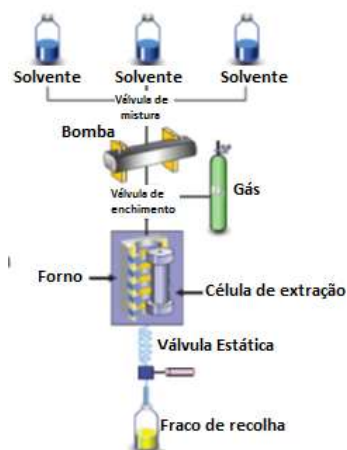


Figura 2.14- Esquema sistemático do funcionamento do sistema ASE. ⁵⁸

O forno é mantido à temperatura de operação constante, desde a temperatura ambiente a 200 ° C, selecionada durante as extracções. A concepção do forno permite extracções a pressões elevadas (1500 psi), fazendo com que os solventes estejam no estado líquido a temperaturas acima do seu ponto de ebulição. A temperatura e a pressão são controladas de forma independente para cada célula, independentemente do solvente utilizado, do teor de água ou conteúdo mineral da amostra, ou qualquer outra característica da matriz que possa afetar a temperatura de extração real. Esta é uma vantagem quando comparada à extração de microondas, na qual a pressão real e a temperatura da extração são influenciadas fortemente pelos parâmetros acima mencionados.

Uma vez que a célula é colocada no forno, a bomba começa a distribuir o solvente imediatamente para a célula que contém a amostra. A partir de um único recipiente podem ser usados solventes puros, misturas de solventes previamente preparadas, ou usar-se várias combinações de até três solventes diferentes através da sua programação no programa do equipamento.

Após o solvente atravessar a célula de extração que contém a amostra e atingir o frasco de recolha, a válvula estática fecha-se para permitir a pressurização da célula. Uma vez que o solvente se expande com o aquecimento, a pressão na célula da amostra irá aumentar após o fecho da válvula estática. Quando a pressão atinge os 1700 psi, a válvula estática abre para aliviar a pressão e depois volta a fechar novamente. A bomba também fornece solvente para a célula da amostra para que se consiga manter a pressão constante (1500psi).

Durante a primeira fase da execução, denominada tempo de aquecimento, o conteúdo da célula de extração é aquecido pelo forno até à temperatura de operação selecionada. Os tempos de aquecimento variam entre 5 minutos por 100 ° C e 9 minutos por 200 ° C. Após o tempo de aquecimento, a extração entra num período estático com uma duração selecionada pelo utilizador (extração estática). Os tempos estáticos típicos são de 5 minutos, mas podem variar de 0 a 2000 minutos. Após o tempo estático, o solvente é bombeado através da célula para remover os analitos de interesse enquanto a amostra e o solvente ainda estão quentes. O utilizador pode seleccionar o número de vezes que o solvente passa pela amostra, determinando desta forma o número de ciclos estáticos.

Após a lavagem final com o solvente, este é removido da célula (usando azoto a 150 psi) por um determinado período de tempo (purga). Os extractos orgânicos são depois transportados para um frasco de recolha e, em muitos casos, não precisam de nenhuma preparação adicional antes da sua análise. Uma vez que o extracto ou analito é diluído pelo volume total de solvente de extração mais o solvente de lavagem, pode ser necessário um outro passo de concentração (evaporação, por exemplo) e só depois se poderá proceder à sua análise. Por fim, a célula de extração retorna à bandeja e a próxima amostra é levada ao forno para iniciar novamente o processo de extração.

2.3.1.1. Princípios gerais do sistema ASE

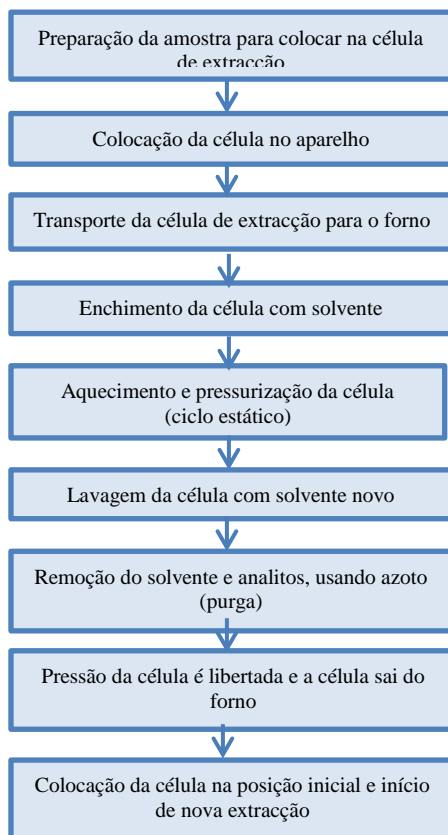


Figura 2.15- Passos importantes no procedimento do ASE. ⁵⁷

A extracção do sistema ASE pode desta forma dividir-se em 7 passos fundamentais e que devem ser tidos em conta num processo de extracção:

1. **Transporte da célula de extracção**- a célula de extracção e o frasco de recolha são colocados na posição inicial de extracção. Quando o forno atinge a temperatura programada, a célula de extracção é transportada para o interior deste.
2. **Enchimento da célula**- a válvula estática do sistema ASE é fechada e o solvente começa a ser bombeado para o interior da célula de extracção. Quando a pressão atinge os 1500 psi, o fluxo de solvente pára. Quando a pressão atinge os 1700 psi, a válvula estática abre.
3. **Aquecimento e ciclo estático**- a célula de extracção é aquecida durante um tempo fixo, até se alcançar o equilíbrio térmico (ciclo estático). A partir deste passo o modo de extracção pode ser diferente conforme as opções seleccionadas pelo operador. Existem, portanto, alguns modos de extracção, no entanto apenas irão ser mencionados dois, nomeadamente o modo *standard* e o modo por fluxo. No **modo standard**, durante o aquecimento e extracção estática, a válvula estática abre quando a pressão atinge os 1700 psi, e apenas neste momento uma porção de solvente é bombeado para a célula de extracção. O número de vezes que o solvente passa pela

célula de extracção é seleccionado pelo operador (ciclos estáticos). É de salientar que durante o tempo estático a válvula não permite a entrada de solventes, o que apenas sucede no final quando a válvula se abre. No **modo por fluxo**, durante o aquecimento e extracção estática, a válvula estática abre quando a pressão atinge os 1700 psi. Porém, durante o tempo estático a válvula abre ao atingir os 1400 psi, permitindo a entrada de um novo fluxo de solvente.

4. **Lavagem da célula (*rinse*)**- A válvula estática abre e o solvente é libertado para o frasco de recolha. A célula de extracção é cheia com mais solvente (50%-100% do volume total da célula de extracção), no modo *standard*, sendo que o volume de solvente que passa na célula no modo por fluxo é zero.
5. **Passagem de azoto pela célula (*purga*)**- permite a remoção do solvente e analitos que ainda possam permanecer na célula de extracção.
6. **Despressurização da célula**
7. **Fim da extracção**- a célula sai do forno e retoma à posição inicial.⁵⁹

Na tabela 2.10 encontra-se os principais componentes do sistema ASE, bem como as suas características.

Tabela 2.11- Componentes e características do sistema ASE.⁵⁶

Sistema Dionex	Descrição
Forno	Aceita tamanhos de células de amostra de 1, 5, 10, 22, 34, 66 e 100 mL Controle de temperatura: desde temperatura ambiente até 200 ° C. Orientação da célula: vertical, com fluxo de cima para baixo.
Bomba	Pressão: 1500 psi (10 MPa). Fluxo da bomba: 70 mL por minuto Sensor de pressão automático e alívio de pressão durante o aquecimento.
Célula de Extracção	Sete capacidades de células: 1, 5, 10, 22, 34, 66 e 100 mL As tampas das células têm características que permitem suportar altas pressões
Bandeja para as células de extracção	24 posições para as células Duas posições definidas para as células de lavagem Pode executar múltiplas extracções por célula
Fracos de Recolha	Capacidade de 60 mL ou 250 mL; As tampas do frasco têm septos resistentes aos solventes (constituídos por Tetrafluoretileno).
Bandeja para os frascos de recolha	Capacidade de 26 posições para frascos de 60 mL e de 19 posições para frascos de 250 mL e mais duas posições extras definidas para frascos de recolha de lavagem
Solventes de extracção	Compatíveis com uma ampla gama de solventes orgânicos e aquosos.
Requisitos pneumáticos	Ar a 60-120 psi Azoto a 150-200 psi

2.3.1.2. Comparação do sistema ASE com outras técnicas de extração

Das técnicas mais comuns e simples utilizadas nos laboratórios são de destacar a extracção líquido-líquido, por Soxhlet e por ultrassons, porém estas usam grandes volumes de solvente e são demoradas. Existem várias técnicas novas, incluindo extracção assistida por microondas (MAE), as extracções de fluido supercrítico (SFE) e a extracção acelerada com solvente (ASE), já referidas anteriormente, que são mais rápidas, usam menos fluidos de extracção do que as técnicas de extracção "clássicas" e são métodos mais automatizados.⁵⁷

Em seguida, na tabela 2.12 encontra-se a comparação entre alguns dos métodos clássicos e outros métodos mais recentes existentes nos laboratórios.

Tabela 2.12- Descrição de alguns métodos de extração, em comparação com o sistema ASE.^{44,57}

Método de Extração	Extração sólido-líquido	Soxhlet	Ultra-sons	Micro-ondas	ASE
Descrição do método	Extração sólido-líquido através de um funil	Extração usando solventes a elevadas temperaturas, abaixo do seu ponto de ebulição	Extração com solvente num banho de ultrassons	Aquecimento da amostra com solvente apropriado e a elevadas temperaturas e pressões (sistema fechado) ou à pressão atmosférica e temperatura ambiente (sistema aberto)	A amostra é extraída usando solventes a elevadas temperaturas e pressões
Tempo de extração	5 a 30 min	4 a 48 horas	Períodos de 3 a 15 min	30 min a 1 hora	12 a 18 min
Consumo médio de solvente no passo de extração	100-500ml	150-500ml	100-300ml	10-50ml	15-40ml
Custo	Custo elevado de solventes, baixo custo do material	Custo elevado de solventes, baixo custo do material	Relativamente barato	Custo moderado	Custo elevado
Vantagens	Fácil de usar	Boas recuperações	Fácil de usar	Pouco consumo de solvente, extracções num curto período de tempo	Sistema automático, pode extrair até 24 amostras, num curto período de tempo
Desvantagens	Grande quantidade de solvente	Grande quantidade de solvente, tempo de extração longo	Processo não automatizado, consumo de tempo	É necessário combinar com uma filtração após o processo de extração	Grande custo de investimento

2.3.2. Extração líquido-líquido- ELL

A extração líquido-líquido (ELL), também conhecida como extração por solvente ou de partição, é um método para separar um componente ou componentes específicos de uma mistura heterogênea de líquidos baseado nas suas diferentes solubilidades em dois líquidos diferentes imiscíveis, normalmente água e um solvente orgânico. Este processo consiste na extração de uma substância de uma fase líquida para outra fase líquida. A extração líquido-líquido é uma técnica básica em laboratórios químicos, sendo realizada com recurso uma ampola de decantação. Neste processo de extração, um composto solúvel é normalmente separado de um composto insolúvel. ⁶⁴

A extração líquido-líquido é uma operação básica de separação de compostos com diferentes características de solubilidade face a solventes orgânicos e aquosos imiscíveis entre si.

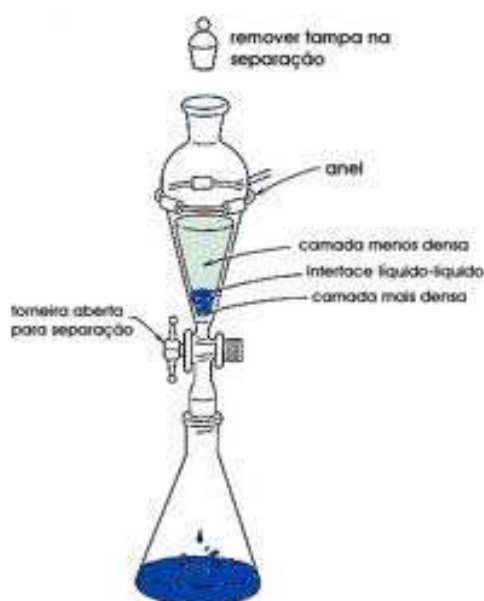


Figura 2.16- Exemplo de uma extração líquido-líquido.

Na figura 2.17 encontra-se um exemplo de uma extração líquido-líquido. A extração líquido-líquido depende da solubilidade de cada composto, assim sendo, quando se agita uma solução aquosa de um determinado composto com um solvente orgânico em que o composto é pelo menos razoavelmente solúvel, haverá distribuição do soluto por ambas as fases. Teremos, portanto, uma concentração do soluto na fase aquosa ($C_{\text{água}}$) e uma concentração de soluto na fase orgânica (C_{org}), que é aproximadamente igual às suas solubilidades, S_{org} e $S_{\text{água}}$, a uma dada temperatura. ⁶⁴

2.3.1. Extração em fase sólida- SPE

A extração em fase sólida (EFS), ou do inglês *Solid phase extraction* (SPE), actualmente, é uma das técnicas mais utilizadas para extração e/ou concentração de amostras líquidas complexas. A extração em fase sólida foi introduzida em 1976 para suprir as desvantagens apresentadas pela extração líquido-líquido.⁶⁰

Os principais objectivos do SPE são a remoção de interferentes da matriz, a concentração e o isolamento dos analitos. O factor de concentração é obtido pela razão entre o volume inicial de amostra aplicado no cartucho e o volume final de solução concentrada. A concentração pode ser aumentada por um factor de 100 a 5000, tornando possível a análise qualitativa e quantitativa a nível de concentrações vestigiais.

Os principais mecanismos são: adsorção, partição (fase normal e reversa), troca iónica e exclusão molecular, dependendo do tipo de adsorvente usado. Esses mecanismos estão associados a processos químicos, físicos e mecânicos que actuam durante a separação.⁶¹

O SPE, na sua forma mais comum, emprega fases sólidas também denominadas de adsorventes, que se encontram nos cartuchos. Um cartucho típico é formado por um tubo de polipropileno contendo cerca de 50 a 500 mg de adsorvente, com 40 a 60 μm de tamanho de partícula, fixado no tubo por meio de dois filtros de tamanho de poros de 20 μm . A amostra, contendo o analito de interesse, é colocada no topo do cartucho e aspirada com pequeno vácuo ou pressionada levemente com uma seringa ou gás, de forma a penetrar no cartucho.⁶¹⁻⁶³

Na figura 2.16 podem ser visualizadas as principais etapas envolvidas no SPE quando o objectivo é isolar e/ou concentrar o(s) analito(s) de interesse.

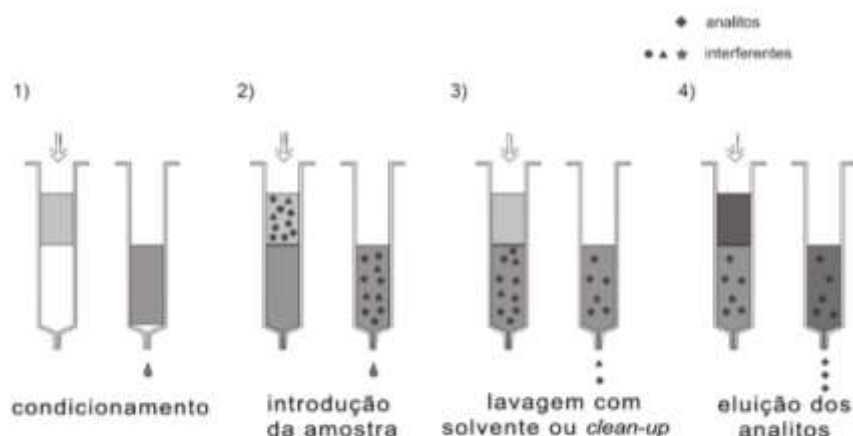


Figura 2.17- Etapas envolvidas no SPE: Condicionamento do adsorvente, adição da amostra, remoção dos interferentes e eluição do analito.⁶³

Em geral, os procedimentos de extracção em fase sólida contêm quatro etapas: 1) condicionamento do adsorvente com solvente adequado para ajustar as forças do solvente de eluição com o solvente da amostra; 2) introdução da amostra, ocorrendo a retenção do analito e às vezes de alguns interferentes pelo adsorvente, a transferência da amostra deve ser quantitativa e lenta para ter resultados reprodutíveis; 3) limpeza/ lavagem da coluna para retirar os interferentes menos retidos que o analito, etapa esta conhecida como lavagem com solvente ou clean-up; 4) eluição dos analitos adsorvidos, utilizando-se um solvente que tenha afinidade pelos analitos. O solvente empregado no condicionamento dependerá do adsorvente a ser activado e da matriz a ser processada, optando-se por um solvente com características similares ao solvente no qual a amostra está dissolvida.⁶¹⁻⁶³

2.3.2. Microextração em fase sólida- SPME

A Microextração em fase sólida (SPME), ou do inglês *Solid-Phase Microextraction*, é um método que foi desenvolvido em 1989 por Pawliszyn e outros colaboradores, e que consiste num processo de extração mais simples realizado essencialmente sem recurso a solventes, utilizando apenas uma fibra de sílica fundida revestida com um filme polimérico que permite a adsorção dos analitos de interesse presentes na matriz da amostra.⁶⁵⁻⁶⁷

2.3.2.1. Princípios Gerais

O processo de extração é efectuado com base no equilíbrio de partição dos analitos entre a amostra ou o espaço de cabeça acima da amostra com a fibra de SPE. A quantidade de analito extraído pela fibra é proporcional à concentração inicial de analito na amostra, dependendo do tipo de fibra escolhida no processo, ou seja, da utilização de uma fase estacionária adequada.⁶⁵

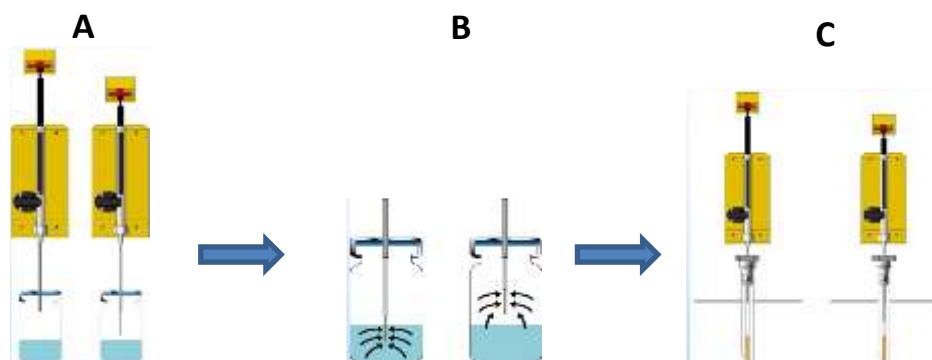


Figura 2.17- Processo de amostragem SPME.

- A) A fibra com material adsorvente é exposta à amostra num vial selado.
- B) **Adsorção**- os analitos são adsorvidos no material de revestimento da fibra.
- C) **Dessorção**- os analitos são termicamente desorvidos da fibra e introduzidos no GC.

A técnica de SPME pode ser dividida em dois passos fundamentais: o primeiro consiste na partição dos analitos entre a amostra e o revestimento da fibra. O segundo passo consiste na desadsorção dos analitos anteriormente extraídos. Neste passo, os analitos são transferidos para o equipamento analítico onde a fibra é exposta a uma temperatura elevada, promovendo assim a desadsorção térmica dos analitos e posteriormente a sua separação e quantificação. Esta técnica de preparação de amostra pode ser utilizada em conjunto com outras técnicas analíticas como o GC/MS e o HPLC.^{66,68}

Como se pode verificar pela figura 2.18, a extração em SPME pode ser feita de três formas distintas: por imersão direta, A, em *headspace*, B, ou com recurso a uma membrana protetora, C.

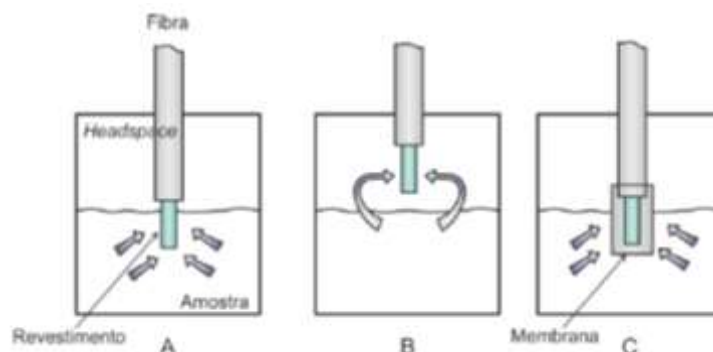


Figura 2.18- Modos de extração em SPME: A – Imersão direta; B – *Headspace*; C – Com membrana protetora

Este modo de extração permite adicionalmente proteger a fibra do contacto com contaminantes de elevado peso molecular presentes na matriz e permite analisar compostos de elevada volatilidade. Quando os analitos de interesse tiverem baixa volatilidade e elevada solubilidade em água é mais conveniente que a extração seja efectuada por imersão directa.

Desde que esta técnica foi desenvolvida, tem sido muito usada em análises ambientais e aplicada na determinação de compostos orgânicos voláteis, fenóis, pesticidas, hidrocarbonetos poliaromáticos e bifenilos policlorados em água. Esta técnica tem sido usada ainda na análise de compostos orgânicos voláteis existentes no ar ambiental.⁶⁵⁻⁶⁸

2.3.2.2. Fibra de SPME

Existem vários tipos de revestimentos de fibras que podem ser utilizados nas análises ambientais. A escolha da fibra de SPME a usar depende das características dos analitos que se pretende analisar numa amostra: peso molecular, polaridade, concentração e complexidade da matriz.

Por isso, a polaridade do revestimento afecta a selectividade da fibra. Para compostos polares são usados revestimentos polares e o mesmo princípio aplica-se para analitos apolares e semipolares. Deste modo, a selectividade da fibra é maximizada e são evitadas interferências causadas pela utilização de uma matriz mais complexa.

A escolha da fase estacionária da fibra é um processo fundamental na optimização de um método de SPME, existindo neste momento no mercado uma gama variada de fases que incluem o polidimetilsiloxano (PDMS), o divinilbenzeno (DVB), o carboxen (CAR) e o

poliacrilato (PA), bem como combinações destes polímeros entre si de forma a obter as características de adsorção adequadas a analitos com diferentes volatilidades e polaridades. ^{69,70}

Tabela 2.13- Tipo de fibra e respectivas aplicações. ⁷¹

Revestimento	Espessura (μm)	Aplicações
PDMS	100	GC/HPLC para voláteis
PDMS	30	GC/HPLC para semi-voláteis
PDMS	7	GC/HPLC para compostos apolares de elevado PM
PDMS/DVB	65	GC/HPLC para voláteis e aminas
PA	85	GC/HPLC para semi-voláteis polares
CW/DVB	65, 70	GC/HPLC para álcoois e compostos polares
CAR/PDMS	75, 85	GC/HPLC para gases
CAR/PDMS/DVB	50/30	GC/HPLC para aromatizantes
PDMS/DVB	60	HPLC para aminas e compostos polares

2.3.3. TurboVap

A concentração da amostra é um passo determinante na preparação da amostra antes da realização de análises, neste caso cromatográficas e espectrais.

Muitas vezes o processo de concentração no turbovap encontra-se acoplado á extracção em fase sólida (SPE), uma vez que o principal objectivo deste processo consiste na evaporação de solventes provenientes do processo de extracção. Durante a concentração é comum existir uma troca de solventes de modo a tornar o solvente compatível com o processo cromatográfico a que é submetido e extracto após o passo de concentração.

Neste processo a solução que se pretende concentrar é introduzida no interior do tubo de concentração, que posteriormente é colocado no equipamento, Turbovap (figura 2.19).

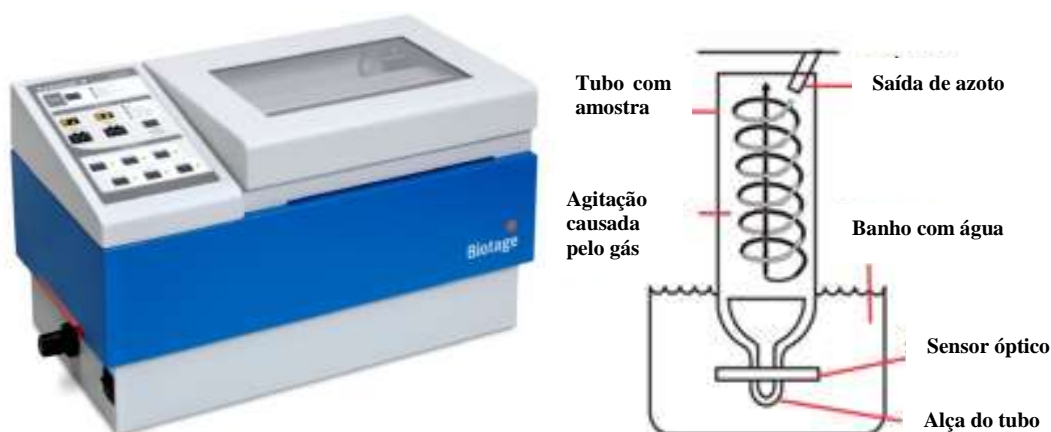


Figura 2.19- Turbovap e esquema do seu funcionamento.

O tubo de concentração, que contém a solução, é colocado num banho termostaticado, no qual o operador pode seleccionar a temperatura, bem como a pressão pretendida. Em seguida, a amostra que se encontra no tubo é colocada em contacto com uma corrente de azoto que entra nos tubos com uma determinada pressão e orientação, fazendo com que haja evaporação da amostra, até ao volume desejado, geralmente 0,5 mL. O aparelho possui também um sensor que controla o volume da solução do tubo e assim quando se atinge o volume definido o aparelho indica através de sinal sonoro, que o processo de concentração se encontra finalizado.

2.4. Análise

2.4.1. Cromatografia

A cromatografia é um processo de separação de substâncias químicas presentes em uma mistura, em que os compostos são separados uns dos outros ao fazer passar essa mistura através de uma coluna que retém alguns compostos por mais tempo que outros.

Na cromatografia existe uma fase móvel (o solvente que se move através da coluna cromatográfica), que é um gás na Cromatografia gasosa ou um líquido na Cromatografia líquida, e uma fase estacionária (a substância que fica fixa dentro da coluna). A fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido que está covalentemente ligado às partículas sólidas ou às paredes no interior de uma coluna capilar oca, sendo que a sua separação é originada através da partição dos solutos entre as fases móvel e estacionária.⁷²⁻⁷⁴

2.4.1.1. Nota Introdutória

O início da cromatografia como técnica analítica é atribuída ao botânico russo *Michael Tswett*, em 1903, que verificou a separação de clorofilas e xantofilas numa coluna de carbonato de cálcio, usando éter de petróleo.^{65,75} A sua descoberta deu nome à técnica, a qual deriva de dois nomes gregos: *chroma*, que significa cor, e *graphein*, que significa escrita.⁷⁵

Na mesma época outros investigadores em trabalhos independentes, estabeleceram técnicas semelhantes à anteriormente proposta, porém só em 1940, devido aos trabalhos de *Martin* e *Synge* a cromatografia teve um grande desenvolvimento, pois introduziram a técnica conhecida como cromatografia gás-líquido. O seu trabalho permitiu-lhes a atribuição do prémio Nobel em 1952.^{65,75}

Contudo, mais de uma década se passou antes que o valor da cromatografia gás-líquido fosse demonstrado e que a técnica passasse a ser empregada como uma ferramenta rotineira no laboratório. Em 1955, surgiu o primeiro instrumento comercial para a cromatografia gás-líquido no mercado. Desde então, o crescimento nas aplicações dessa técnica no quotidiano tem sido enorme.⁷⁶ Os quais embora respeitando os princípios básicos originais, apresentam agora um elevado grau de aperfeiçoamento técnico, sendo que muitos dos seus parâmetros instrumentais são controlados usando computadores.

2.4.1.2. Cromatografia Gasosa

A cromatografia é uma técnica muito utilizada para a separação e quantificação de diversas substâncias, podendo também ser utilizada para a sua identificação quando acopladas a um espectrómetro de massas ou outro detector. Esta técnica separativa é uma das mais importantes em química analítica, pois permite não só separar os componentes existentes na mistura, como também fornecer informação quantitativa de cada constituinte da amostra.

A cromatografia gasosa é utilizada em compostos voláteis e termicamente estáveis em temperaturas relativamente elevadas durante o processo cromatográfico. Por outro lado, a cromatografia líquida é aplicável em compostos termicamente instáveis e não voláteis, que não são identificados em GC.

Para um composto ser susceptível a análise por GC, este necessita de ter volatilidade a temperaturas abaixo de 350-400 °C, ou seja, precisa estar no estado gasoso abaixo destas temperaturas. Outra característica importante é o facto de o composto suportar altas temperaturas e rapidamente se transformar em vapor sem degradação ou reacção com outros compostos.⁷⁴

Na Cromatografia Gasosa, a amostra (gás ou líquido volatilizado) é injectada no equipamento, através do injector, onde é vaporizada e misturada com o gás de arraste a altas temperaturas. Ao entrar na coluna, a qual se encontra normalmente a uma temperatura mais baixa que a do injector, os analitos condensam e são retidos pela fase estacionária. O efeito do gás de arraste (hidrogénio, hélio ou azoto) e o aumento da temperatura do forno vão promover a eluição dos analitos fazendo com que estes sejam separados de acordo com a sua volatilidade e afinidade de cada composto com a fase estacionária. Desta forma, a separação dos analitos depende da sua capacidade de distribuição entre a fase estacionária e a fase móvel, havendo por isso um equilíbrio de distribuição entre fases, sendo este determinante para a separação cromatográfica dos solutos. À saída da coluna os analitos são detectados num detector sensível à sua massa ou a outras características estruturais e cuja resposta é proporcional à concentração do analito no gás de arraste.⁶⁹

O cromatograma obtido mostra a resposta do detector em função do tempo (ou volume de eluição) da separação cromatográfica, e em que cada pico cromatográfico corresponde a uma substância diferente eluída da coluna.⁶⁴

2.4.1.3. Princípios Gerais na Cromatografia Gasosa

Como anteriormente mencionado, na cromatografia gasosa, os componentes de uma amostra vaporizada são separados em consequência da sua partição entre uma fase móvel (gás)

e a fase estacionária (líquida ou sólida) contida dentro da coluna. Desta forma, a separação cromatográfica baseia-se na diferente distribuição dos analitos entre estas duas fases. ⁷⁶

- Constante de Distribuição, K_D

A razão entre as concentrações do soluto na fase estacionária e na fase móvel é denominada por constante de distribuição (K_D). Esta depende do tipo de fase estacionária, da temperatura da coluna e da natureza do soluto.

Pode ser descrito matematicamente pela expressão na equação abaixo:

$$K_D = \frac{C_S}{C_M} \quad \text{(Equação 2.1)}$$

Onde,

C_M - concentração do soluto na fase móvel (gás de arrastamento),

C_S - concentração do soluto na fase estacionária.

A separação ocorre apenas se as constantes de distribuição dos analitos forem diferentes. Caso isto não se verifique, estes analitos irão eluir em simultâneo uma vez que ficam retidos na coluna pelo mesmo período de tempo. ⁷³

- Razão de partição, k

A razão de partição ou factor de capacidade (k), representa a afinidade de um composto para a fase estacionária, ou seja, mede o tempo que o composto permanece na coluna cromatográfica (fase estacionária). A razão de partição é dependente do fluxo e do comprimento da coluna, sendo também proporcional ao tempo que um soluto permanece na fase estacionária (t_R). A razão de partição expressa-se pela seguinte fórmula:

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad \text{(Equação 2.2)}$$

Onde,

t_R - tempo de retenção, que corresponde ao tempo decorrido entre a injeção e a detecção de um dado soluto na coluna cromatográfica;

t_M - tempo morto, ou seja, o tempo que as moléculas passam exclusivamente na fase móvel, e é equivalente ao tempo de retenção de uma molécula que não sofre qualquer interacção com a fase estacionária.

Desta forma quanto maior for o valor de k , maior será o tempo de eluição.

O tempo adicional despendido nas interações com a fase estacionária corresponde ao tempo de retenção ajustado (t'_R), nomeadamente o tempo que as moléculas são retidas pela fase estacionária, onde obtemos a seguinte equação:

$$t'_R = t_R - t_M \quad (\text{Equação 2.3})$$

A expressão acima permite que o coeficiente de partição seja expresso por:

$$k = \frac{t'_R}{t_M} \quad (\text{Equação 2.4})$$

A diferença entre os três tempos pode ser clarificada pela figura 2.21.

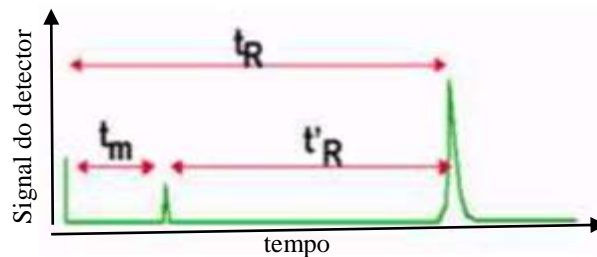


Figura 2.18- Cromatograma tipo de um componente retido (t_R) e outro não retido (t_M).

Portanto, a razão de partição é um conceito mais preciso da magnitude da retenção do soluto do que o próprio tempo de retenção.⁷⁷

- Eficiência da coluna, N

A eficiência da coluna é determinada através do número de pratos teóricos da coluna (N), que corresponde ao número de equilíbrios que é possível estabelecer ao longo da coluna cromatográfica. O número total de pratos teóricos depende do comprimento da coluna (L), pelo que, com o objectivo de expressar a eficiência de uma coluna independentemente da sua extensão, foi introduzido o termo altura equivalente a um prato teórico (HEPT ou H), o qual é expresso através da seguinte equação:

$$H = \frac{L}{N} \quad (\text{Equação 2.5})$$

Onde:

L é o comprimento da coluna cromatográfica, H é a altura equivalente do prato teórico e N o número de pratos teóricos da coluna.

Pela equação acima observa-se que quanto menor for a altura equivalente a um prato teórico, maior será o N e mais eficiente é a coluna e conseqüentemente, mais estreitos serão os picos cromatográficos. Desta forma, quando se aumenta o número de pratos teóricos da coluna, mas conserva-se a altura equivalente, embora os picos sejam ambos mais largos, a sua separação melhora, pelo que se obtém uma maior eficiência da coluna em termos de separação.

Para separações em cromatografia define-se “prato teórico” como o comprimento de coluna necessário para estabelecer o equilíbrio, em que a tensão de vapor do soluto na fase gasosa iguala a tensão de vapor do soluto na fase líquida.⁷⁸

A altura do prato teórico corresponde à distância no interior da coluna necessária para se estabelecer um equilíbrio.

A eficiência da coluna está relacionada com o tempo de retenção e a largura do pico na base (w) ou largura da meia altura do pico ($w_{1/2}$). Esta relação é dada através das seguintes equações:

$$N = \frac{16t_R^2}{w^2}, \text{ para picos simétricos} \quad (\text{Equação 2.6})$$

$$N = \frac{5,55t_R^2}{w_{1/2}^2}, \text{ para picos não simétricos} \quad (\text{Equação 2.7})$$

- Factor de separação, α

O factor de separação ou selectividade (α) é definido como a razão entre os coeficientes de distribuição do analito mais retido relativamente ao analito menos retido, permitindo uma estimativa do afastamento entre dois picos adjacentes ou da selectividade de um sistema cromatográfico. Esta grandeza não insere nenhuma informação sobre a largura do pico, razão pela qual não nos dá uma informação real sobre a separação entre dois picos.⁷⁷

Nisto para dois analitos A e B, sendo que A é o último a ser eluído, o factor de separação é dado pela expressão abaixo:

$$\alpha = \frac{K_A}{K_B} \quad (\text{Equação 2.8})$$

Em que α é o factor de separação e K_A e K_B são as constantes de distribuição dos dois analitos A e B.⁷³

Pode ocorrer ainda que os dois analitos tenham o mesmo tempo de retenção, o que significa que os analitos não se separam, ocorrendo um fenómeno chamado co eluição que é expresso matematicamente por:

$$\alpha = 1 \quad (\text{Equação 2.9})$$

- Resolução da coluna, R_s

A resolução da coluna, R_s , ou factor de resolução é uma medida da separação entre dois picos adjacentes dada pela equação:

$$R_s = 2 \times \left(\frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{W_1 + W_2} \right) \quad \text{(Equação 2.10)}$$

Onde,

$t_{R(1)}$ e $t_{R(2)}$ são os tempos de retenção dos picos 1 e 2, respetivamente;

W_2 e W_1 são a largura na base dos picos 2 e 1.

É de assinalar que a resolução da coluna pode ser melhorada pelo aumento da eficiência da coluna (aumentando o tamanho da mesma), pelo aumento da selectividade (variando por exemplo a temperatura da coluna) e pelo aumento da espessura de filme (especialmente útil para compostos voláteis).

- Capacidade da coluna, N

A capacidade de uma coluna é definida como a quantidade máxima de amostra que pode ser injectada sem que ocorra distorção significativa do pico. Como a cromatografia é um fenómeno dinâmico e não estático, o equilíbrio não é facilmente atingido e surgem deformações nos picos cromatográficos.

De forma a compreender este fenómeno é necessário recorrer à equação de Van Deemter, onde se tem:

$$H = A + \frac{B}{u} + C u \quad \text{(Equação 2.11)}$$

Onde,

A, B e C é uma constante para a coluna cromatográfica, e

u é a velocidade linear da fase móvel (gás de arraste)

A figura 2.22 corresponde a uma representação gráfica da equação de Van Deemter, em que se verifica a existência de um valor de velocidade da fase móvel para o qual a eficiência é máxima, e em que esta corresponde a um valor mínimo da altura equivalente de um prato teórico.

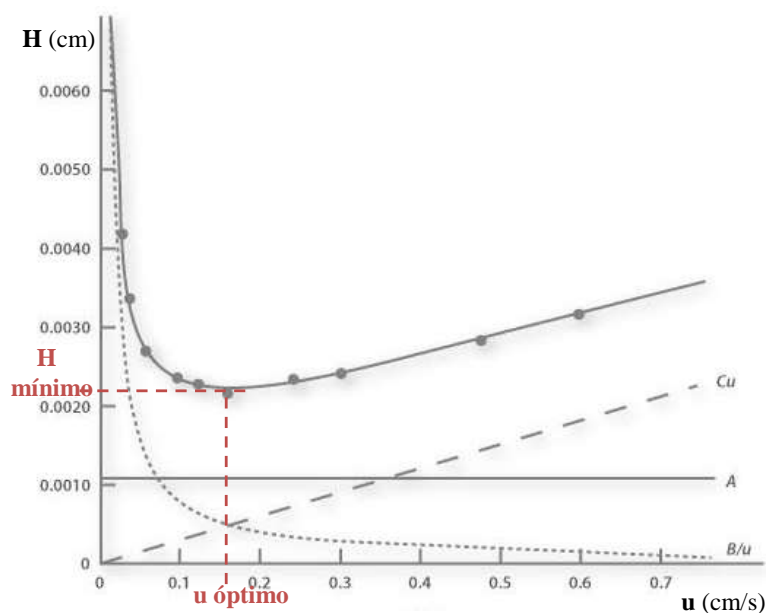


Figura 2.19- Representação da equação de Van Deemter.

O termo A refere-se ao alargamento dos picos causados pelos diferentes caminhos seguidos pelas moléculas do analito. Este pode ser minimizado quando se utilizam colunas capilares ou quando a fase estacionária consiste em partículas uniformemente pequenas.

O termo B/u resulta da difusão longitudinal, ou seja, da dispersão do soluto ao longo da coluna, maioritariamente por difusão ao longo da fase móvel devido aos gradientes de concentração existentes ao longo da coluna. Em fluxos (fase móvel) baixos, ou seja, para tempos de retenção elevados, a difusão é elevada o que permite o alargamento da banda cromatográfica. Pelo anteriormente descrito pode-se reduzir o valor de B utilizando velocidades lineares elevadas da fase móvel.

Por fim, o termo C descreve a transferência de massa do analito entre a fase móvel e a fase estacionária.

2.4.1.4. Instrumentação

A cromatografia gasosa é um sistema constituído essencialmente por seis grandes componentes: gás de arraste (fase móvel), injetor, detector, forno, coluna e uma unidade de aquisição e processamento de dados.⁷⁴

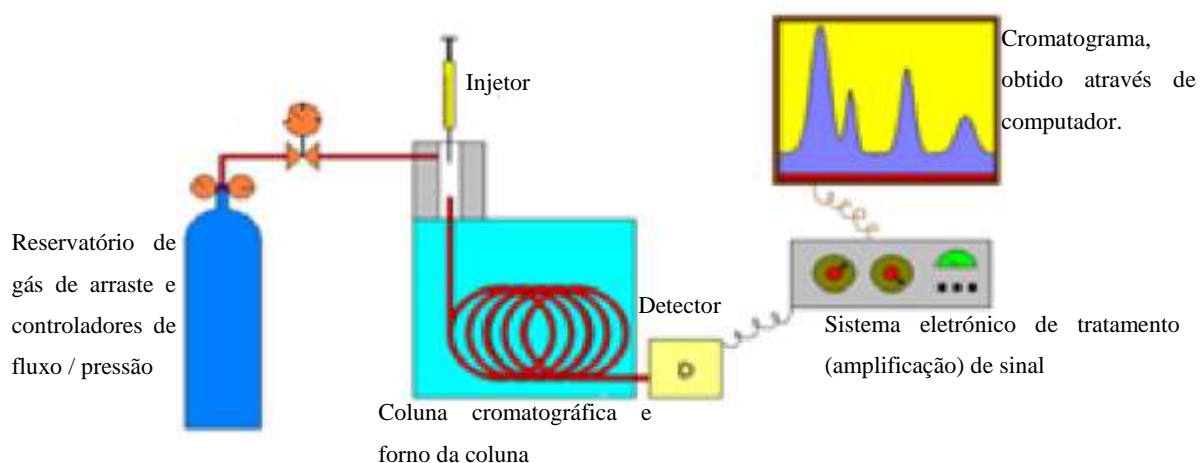


Figura 2.20 – Equipamento básico de um cromatógrafo gasoso.

- Gás de arraste

O gás de arraste é um componente essencial no sistema cromatográfico, e corresponde à fase móvel. Deve ser quimicamente inerte de modo a não reagir com a amostra e possuir um elevado grau de pureza, uma vez que a presença de certos contaminantes como a água danifica a coluna cromatográfica.^{76,79} O gás de arraste é responsável pelo transporte da amostra vaporizada ao longo da coluna (fase estacionária), tendo como função a eluição dos compostos na coluna através de um equilíbrio de partição.

A eluição dos compostos irá depender da densidade de cada gás, afectando por sua vez, a velocidade de difusão das moléculas de soluto através da fase estacionária. Assim sendo a escolha do gás deve depender do tipo de coluna e do tipo de detector usado na análise cromatográfica.^{65,72}

O gás mais usado nas colunas com fases estacionárias de menor espessura de filme é o hélio, pois este apresenta baixa densidade, conseguindo por isso velocidades de difusão altas para a maioria dos compostos. No entanto, o azoto e o hidrogénio são duas alternativas que também podem ser utilizadas, embora apresentem algumas desvantagens, sendo que o azoto apresenta baixa capacidade de difusão na fase estacionária quando se utilizam colunas de maior espessura de filme, pois é viscoso. No caso do hidrogénio, a alta velocidade linear e baixa densidade podem provocar pontos activos de absorção dos analitos na fase estacionária.⁶⁹

Em geral, o hidrogénio apresenta mais vantagens que os outros gases, pois possui melhor condutividade térmica, baixa densidade e permite a utilização de velocidade de gás de arrastamento mais elevadas sem que haja perda de eficiência. No entanto, tem como desvantagem poder reagir com compostos insaturados e ser explosivo. O hélio é também uma alternativa válida, pois apresenta uma excelente condutividade térmica, permite também grandes

velocidades de fluxo, porém é muito mais dispendioso. O azoto, por outro lado, apesar de não ter este inconveniente, origina baixas sensibilidades.¹⁰

As curvas de Van Deemter permitem visualizar a relação entre a velocidade linear média e a altura equivalente a um prato teórico para os diversos gases.

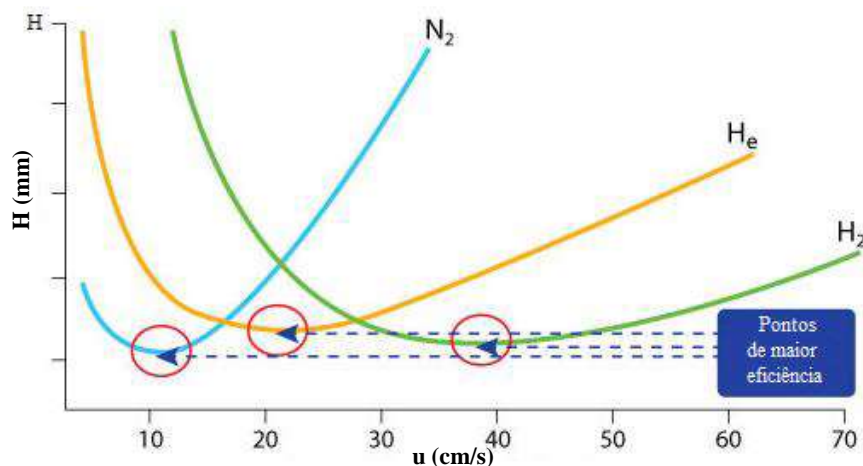


Figura 2.21- Curva de Van Deemter para diferentes Gases de Arraste.

De acordo com a figura 2.24, o azoto (N₂), Hélio (He) e o Hidrogénio (H₂) permitem obter óptimas alturas de pratos teóricos a fluxos significativamente diferentes. Sendo possível constatar que o N₂ exige um fluxo mais baixo para se obter melhores resultados, por outro lado o desempenho do H₂ é estável a fluxos elevados. Desta forma temos que o H₂ e o He originam melhores resoluções (altura do prato menor) do que o N₂ a fluxos mais altos, devido aos solutos se difundirem mais rapidamente no caso dos dois primeiros gases mencionados.⁷⁷

- Injector

A introdução da amostra no cromatógrafo deve ser feita da maneira mais breve possível, de forma reprodutível e precisa uma vez que este passo tem uma enorme influência na eficiência da coluna cromatográfica.

A temperatura do injetor deve ser suficientemente elevada para que a amostra vaporize imediatamente, mas sem decomposição, 50 °C acima da temperatura de ebulição do componente menos volátil. O volume injectado depende do tipo de coluna e do estado físico da amostra.

A amostra é injetada através de um septo de borracha e introduzida no injetor, onde passa para uma câmara de vaporização onde existe um *liner* aquecido a uma temperatura tal que permita a vaporização da amostra. O gás de arraste é também introduzido nesta câmara onde se forma uma mistura composta pelo gás e pela amostra. O destino desta mistura dita o tipo de injeção utilizada. A proporção em que a mistura é dividida, razão de *split*, depende de fatores

como a concentração da amostra, a sensibilidade do detetor e a capacidade da coluna utilizada. Por outro lado, se a mistura for transferida na totalidade para a coluna trata-se de injeção em modo *splitless*. Neste caso a válvula de *split* encontra-se fechada no momento da injeção da amostra. No entanto, apenas se encontra fechada por um período de tempo manipulável após o qual se abre, ventilando quaisquer vestígios da mistura que ainda se encontrem câmara do injetor.^{10,77}

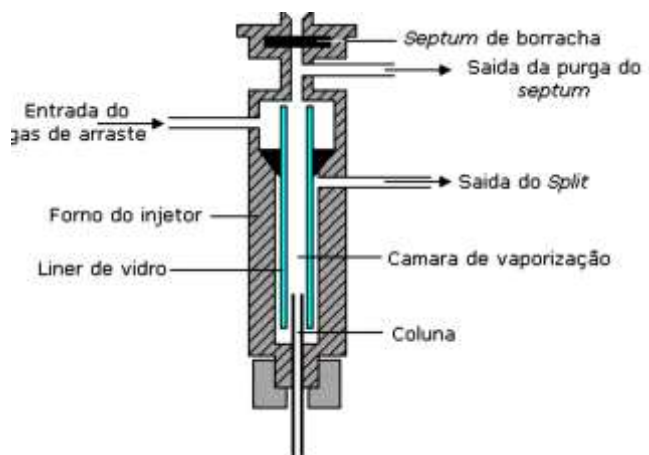


Figura 2.22- Representação esquemática de um injetor de Split/splitless.⁸⁰

Independentemente do modo de injeção, e do detector utilizado, o volume máximo de amostra que se pode injetar é de 1 μl a 2 μl , pois este é o volume máximo que uma coluna cromatográfica capilar consegue carregar.

- Coluna

A coluna cromatográfica é provavelmente o constituinte mais importante de um cromatógrafo gasoso, sendo de extrema importância a eficiência da coluna utilizada, mais concretamente, o seu poder de separação.

Na cromatografia gasosa, as colunas podem ser de dois tipos: capilares e empacotadas. No entanto nesta tese apenas iram ser mencionadas as colunas capilares.

As colunas capilares, ou de Golay, são tubos capilares com diâmetros internos de 0,25 mm a 0,50 mm e comprimentos de 30 m a 300 m, sendo revestidas interiormente por uma camada fina de fase líquida. Estas colunas são mais eficientes que as empacotadas ($A=0$, na equação de Van Deemter), obtendo-se melhores separações a baixas temperaturas e para menores intervalos de tempo, tendo, no entanto, pouca capacidade de carga para as amostras. Estas podem ser de sílica fundida ou de material inerte.⁷⁸

As propriedades desejáveis para a fase estacionária na cromatografia gasosa devem ser: volatilidade baixa (pois o seu ponto de ebulição deve ser 200 °C acima da temperatura máxima a que se deve usar a coluna), estabilidade térmica, elevada inércia química, coeficientes de partição apropriados para as substâncias em estudo e uma baixa pressão de vapor à temperatura da coluna.

- Forno

O forno é muito importante em GC, pois permite o controlo da temperatura da coluna, que é essencial para obter uma boa separação. Para que um forno seja apto para uma análise em GC, ele deve apresentar as seguintes características:

- ✓ Faixa de temperatura de uso alargada, desde a temperatura ambiente até 400 °C. Em sistemas criogénicos pode ser necessário, em casos especiais, que a temperatura do forno seja menor que a temperatura ambiente;
- ✓ A temperatura não deve ser afectada pela temperatura dos outros componentes, injector e detector;
- ✓ Sistema de ventilação interno (permite manter a temperatura homogénea em todo o forno);
- ✓ Fácil acesso à coluna para facilitar a operação de troca de coluna, que pode ser frequente;
- ✓ Aquecimento e arrefecimento rápido;
- ✓ A temperatura deve ser mantida com exactidão e precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

- Detector

Os detectores são dispositivos que examinam continuamente o material eluído, gerando um sinal quando ocorre a passagem das substâncias contidas na amostra analisada, isto é, identificam a presença de compostos, assim que estes saem da coluna cromatográfica.

A detecção em cromatografia gasosa é um parâmetro fundamental como em qualquer outra técnica analítica, porque condiciona directamente a eficiência e a especificidade da análise. Os detectores cromatográficos podem ser classificados como: ^{65,81}

- ✓ Detectores Universais- respondem a qualquer analito presente na fase móvel (figura 2.26).

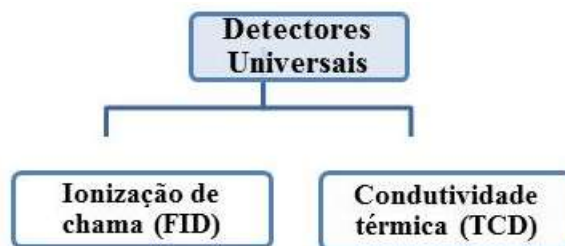


Figura 2.23- Detectores Cromatográficos Universais.

- ✓ Detectores Selectivos e/ ou Específicos – respondem apenas a um grupo de analitos e/ou a um número limitado de componentes de uma mistura com características estruturais ou físico-químicas similares.

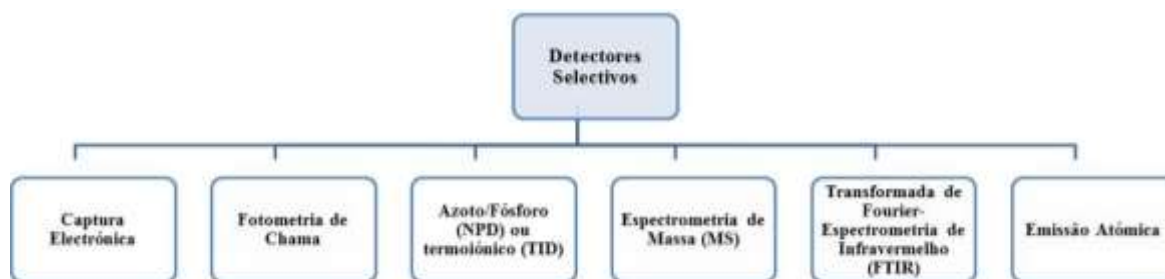


Figura 2.24- Detectores Cromatográficos Selectivos.

Os parâmetros operacionais que caracterizam os diferentes detectores são:

- 1) Sensibilidade – produzir uma variação mensurável do sinal em resposta a pequenas variações na concentração dos analitos.
- 2) Estabilidade – produzir sinais reprodutíveis ao longo do tempo, nas mesmas condições analíticas.
- 3) Gama de Concentrações (Gama Linear) – gama de concentrações na qual a relação entre o sinal produzido e a concentração dos analitos pode ser representada por uma expressão linear.
- 4) Factor de Resposta – razão entre a intensidade do sinal produzido e a concentração do analito.
- 5) Selectividade – capacidade de produzir sinais mais intensos para um determinado conjunto de analitos.
- 6) Ruído de Fundo – sinal, emitido continuamente sem influenciar na presença de analitos da amostra. ^{65,81}

2.4.2. Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massa

A cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa foi desenvolvida por volta de 1970, tornando-se um método muito eficaz e usado para a separação e identificação de compostos existentes numa mistura complexa. ^{65,72,73}

Um espectrómetro de massas mede a razão massa/carga (m/z) de iões que são produzidos a partir de compostos existentes numa amostra. A maioria dos iões produzidos apresenta uma carga unitária ($z=1$). ⁷⁶

Um espectrómetro de massa é o mais poderoso detector que existe para a cromatografia, pois o espectrómetro é sensível a baixas concentrações de analitos, fornece informação quantitativa e qualitativa e pode distinguir substâncias diferentes com o mesmo tempo de retenção. ^{65,72,73}

Na espectrometria de massa (MS) a amostra é fragmentada e ionizada (na fase gasosa), os iões são separados pela sua razão massa/carga (m/z). As moléculas existentes na amostra são bombardeadas por electrões (*electron impact*, EI) ou por iões (*chemical ionization*, CI), os fragmentos iónicos formados são separados magneticamente, de acordo com as suas massas moleculares, sendo determinada a intensidade obtida para cada fragmento iónico. O número de iões formados em função da razão m/z dá o espectro de massa do analito. Este é obtido através de uma unidade computadorizada de aquisição e processamento de dados que regista os sinais eléctricos e obtendo-se assim um cromatograma. ⁸²

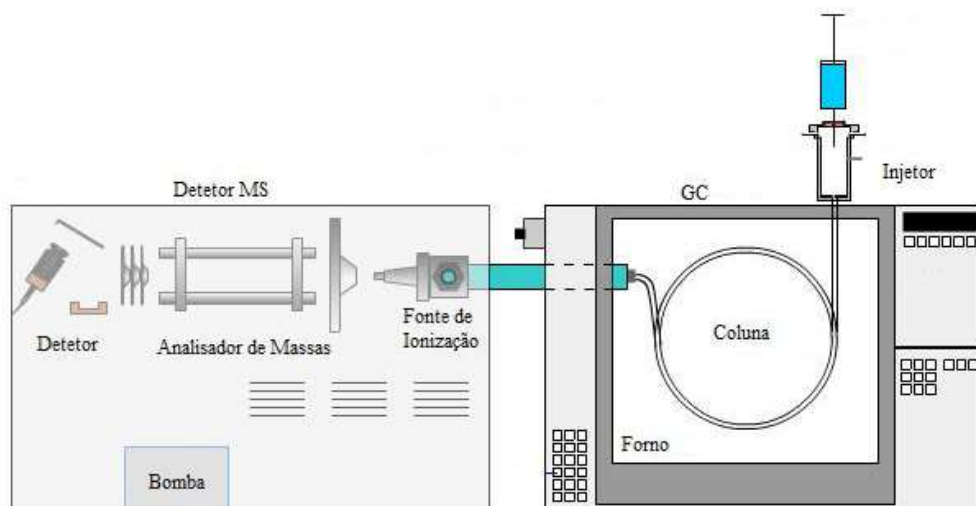


Figura 2.25 - Esquema típico de um sistema de GC/MS. ⁸³

2.4.3. Princípios Gerais

Um Espectrómetro de massa é constituído pela fonte de ionização, um sistema de orientação dos iões (lentes de focagem), um analisador e um detector.

1. Fonte de Ionização – nesta zona do espectrómetro de massa, os electrões são gerados por um filamento aquecido e bombardeiam a amostra. Os fragmentos ionizados (carga +1) são repelidos pelo eléctrodo positivo e conduzidos ao analisador de massas. Normalmente, as fontes de ionização mais usadas são: impacto electrónico (EI) e ionização química (CI).

2. Sistema de Vácuo – o interior do MS deve estar sob alto vácuo.

3. Analisador de massas – a acção do campo magnético permite apenas iões, com determinada razão m/z , atravessar esta área do equipamento.

4. Detector – uma válvula fotomultiplicadora ou um fotodíodos gera um sinal eléctrico proporcional ao número de iões que incide sobre este elemento do espectrómetro de massa.

- Ionização

O processo de ionização é essencial e pode ocorrer por diferentes métodos: ionização por impacto electrónico (EI), ionização química (CI), ionização química à pressão atmosférica (APCI) ou ionização por *electrospray* (ESI). As duas primeiras existem em espectrómetros de massa associado a cromatografia gasosa, e as duas últimas em espectrómetros de massa associado a cromatografia líquida. No entanto a que irá ser mencionada no decorrer desta tese será a ionização por impacto de electrão ou electrónica (EI).

A ionização electrónica é a técnica mais aplicada em espectrometria de massa, na análise de compostos orgânicos, sendo extremamente útil na obtenção de informações estruturais sobre compostos desconhecidos. Esta fonte consiste num filamento de rénio ou tungsténio aquecido que produz um feixe de electrões de elevada energia com um potencial de aproximadamente 70 eV. ⁸⁴

Os electrões são acelerados em direcção a um ânodo e vão interagir com as moléculas neutras na fase gasosa convertendo-as em iões moleculares com carga positiva. Os iões moleculares formados na câmara de ionização estão sujeitos a alterações, podendo fragmentar-se espontaneamente em resposta ao excesso de energia interna adquirida durante o processo de ionização. ⁸⁴

Os fragmentos iónicos, obtidos através de uma série de reacções de clivagem e rearranjo molecular, são direccionados na direcção do analisador de massas. ⁸⁴

A figura 2.29 descreve os processos que ocorrem durante a ionização por impacto electrónico.

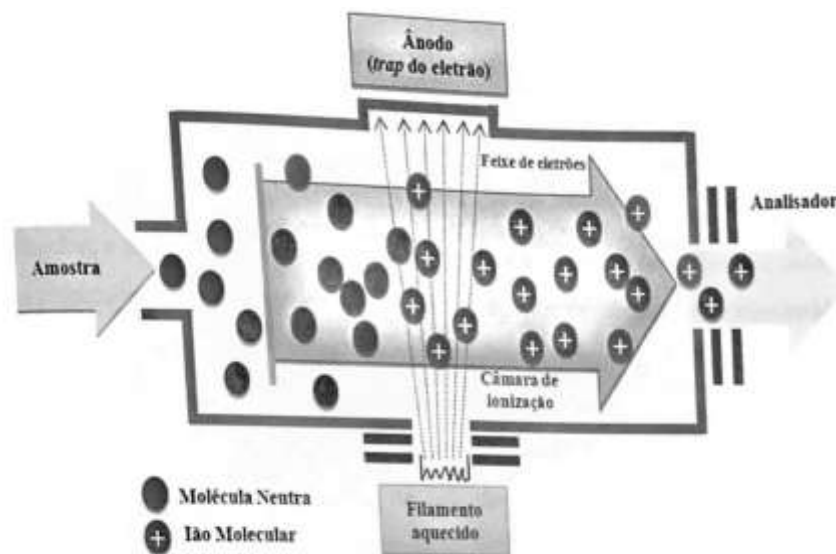


Figura 2.26- Ilustração da ionização electrónica.

- Analisador

A separação de íons de acordo com a sua razão massa-carga pode ser baseada em princípios diferentes. Todos os analisadores de massa utilizam campos eléctricos e magnéticos, estáticos ou dinâmicos, que podem ser isolados ou combinados. ⁸⁴

Neste trabalho foi utilizado um analisador do tipo quadrupolo (quadrupolo simples), o qual possui diversas vantagens, entre as quais a reprodutibilidade, baixo custo, facilidade de utilização e medição rigorosa nos valores de massa. Existem ainda outros analisadores de massa disponíveis no mercado, os quais são o caso do analisador de sector magnético, o *ion trap* e o *time of flight*.

O quadrupolo pode funcionar em dois modos distintos, nomeadamente, no modo *full scan* ou no modo SIM (*Single Ion Monitoring*).

O modo *full scan* permite que sejam detectados todos os íons, de uma determinada gama de massas, presentes na fonte de íons. Este modo fornece uma visão completa de todos os compostos ionizados, acima do limite de detecção. Por outras palavras, para cada espectro de massas o número total de íons detectados, na faixa de massas pesquisada, é somado e registado em função do tempo, gerando um cromatograma de íons totais (TIC = *Total Ion Chromatogram*).

Este modo de análise é útil para caracterização de uma amostra, para determinação estrutural e análise de impurezas. É também o ponto de partida para o desenvolvimento de métodos de aquisição de dados em modo SIM. ⁸²

No modo SIM, selecciona-se um a três fragmentos iónicos resultantes da fragmentação do composto de interesse, sendo mais sensível que o modo *full scan*. Enquanto o modo *full scan*

é mais utilizado em análises qualitativas ou na quantificação de analitos desconhecidos, o modo SIM é utilizado na quantificação e monitorização de compostos alvo.

- Detector

Após a separação dos iões pelo analisador de massas, os iões são detectados e transformados num sinal por um detector. Os detectores são capazes de produzir um sinal de corrente eléctrica a partir de iões incidentes, que é proporcional à sua abundância.

2.5. Validação dos Resultados

A validação de um método analítico pretende demonstrar que o método utilizado, nas condições em que é praticado, tem as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida, nomeadamente resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida.

Um método de ensaio é um processo que envolve manipulações susceptíveis de acumularem erros (sistemáticos e/ou aleatórios), o que, em algumas situações, pode alterar de forma significativa o valor do resultado final de uma análise.^{85,86}

Segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025, o processo de validação consiste na confirmação, através de exame e apresentação de evidência objectiva, de que os requisitos específicos relativos a uma dada utilização são cumpridos.⁸⁶

Para proceder à validação completa de um método analítico é necessário ter-se em conta vários parâmetros característicos que se encontram na avaliação directa ou indirecta.

O método de ensaio desenvolvido, optimizado e validado durante este trabalho apenas abrangeram alguns parâmetros característicos relacionados com a preparação da amostra através do sistema ASE.

2.5.1. Avaliação Indireta

Os parâmetros mais comuns susceptíveis de serem estudados por este modo de avaliação são: a selectividade, a precisão, os limites de detecção e quantificação, a linearidade e a gama de trabalho e a incerteza da medição. De seguida, apenas se descreve os parâmetros que de alguma forma foram estudados neste trabalho, como a selectividade/especificidade do método de ensaio, e ainda a linearidade e gama de trabalho. Sendo que para os ensaios de simulação com os pesticidas em estudo efectuou-se periodicamente a calibração analítica na gama de trabalho do método de ensaio.

Os parâmetros de validação usados no decorrer deste trabalho, já se encontravam previamente estudados pelo laboratório, no que respeita à análise de Pesticidas por SPE-GC/MS, no modo SIM (análise *target*) e de compostos desconhecidos por LLE-GC/MS no modo *full scan*.

2.5.1.1. Seletividade/ Especificidade

A Selectividade refere-se à capacidade do método de detectar os analitos de interesse, consiste deste modo em identificar e distinguir um analito em particular numa mistura complexa

e sem que se verifiquem interferências maiores devido à presença de outros compostos, como eventuais impurezas.

Este parâmetro pode ser testado adicionando contaminantes que tipicamente se esperam que estejam presentes nas amostras e verificando se existem ou não interferências. Na eventualidade de existirem interferências o método deve permitir que estas sejam devidamente identificadas e rectificadas, para tal ocorre a adição de um potencial interferente a um branco ou amostras fortificadas e observa-se a resposta à sua adição. A selectividade é dependente da concentração e como tal deve ser determinada no limiar de concentração mais baixo que se pretenda utilizar.

O termo especificidade refere-se ao facto de um método conseguir discriminar um analito relativamente a outros compostos presentes na amostra a analisar, fornecendo garantias de que a grandeza medida provém apenas do analito.

Desta forma um método analítico pode ser considerado específico e selectivo quando se verifica que as taxas de recuperação são próximas de 100%, sendo que este valor depende do tipo de metodologia analítica e do analito em estudo, podendo ainda ser admitidos recuperações entre 85-115%.^{9,85,87}

2.5.1.2. Linearidade e Gama de Trabalho

- Calibração analítica

A calibração indica um processo pelo qual a resposta instrumental de um sistema de medida se relaciona com a concentração ou a quantidade de substância conhecida.

Numa calibração analítica, o analista deve preparar padrões com concentrações conhecidas e de forma a que estes cubram a gama das concentrações das amostras a analisar, sendo depois estas soluções analisadas nas mesmas condições e equipamento analítico que as amostras.¹⁸ Com os pontos experimentais obtidos é possível construir a curva de calibração que relaciona a concentração e a resposta/sinal, sendo que é a partir desta curva que as concentrações dos compostos são determinadas em amostras de rotina.

As calibrações devem ser efectuadas preferencialmente a par das amostras a analisar e devem ter critérios de aceitação bem definidos. Como referência deve ser utilizada a norma ISO 8466-1. Esta norma recomenda a utilização de regressões lineares pelo método dos mínimos quadrados como forma de controlo.⁸⁷

- Gama de trabalho

A gama de trabalho corresponde à gama de concentrações que compreende as concentrações limite mínimas e máximas para as quais é possível identificar e quantificar com segurança os analitos de interesse. ⁸⁷

- Linearidade

A linearidade corresponde ao intervalo onde os resultados do ensaio são directamente ou através de uma relação matemática definida, proporcionais à concentração do analito na amostra. Pode ser avaliada através de modelos estatísticos como o teste de análise de resíduos. ⁸⁶

2.5.1.3. Limiares Analíticos

Existem várias formas de calcular os limiares analíticos, os quais são:

- Limite de Detecção (LD)

Baseia-se na quantidade mínima de um analito que é possível detectar numa amostra com uma certeza estatística razoável, sendo que não é necessário ser quantificável de forma exacta. Também pode ser definido como a menor concentração que dá origem a um sinal significativamente diferente do branco no instrumento analítico, mais concretamente, tem de se verificar uma relação de 3:1 no rácio sinal/ruído. ^{86,87}

Para métodos que utilizem reta de calibração para quantificação de analitos pode determinar-se o LD através da equação:

$$LD = \frac{3 Sy}{m} \quad \text{(Equação 2.12)}$$

Sendo que:

Sy/x , corresponde ao desvio padrão residual da curva de calibração;

m , declive da reta de calibração.

Também pode ser determinado mais simplesmente em relação aos ensaios em branco, ou ao padrão de menor concentração, através da expressão:

$$LD = 3 \times Sx0 \quad \text{(Equação 2.13)}$$

Em que,

$Sx0$ é o desvio padrão das várias medições retiradas dos ensaios em branco ou dos padrões. ^{86,87}

- Limite de Quantificação (LQ)

O limite de quantificação, LQ, consiste na concentração mínima de analito que é possível quantificar com segurança. Neste caso o rácio sinal/ruído tem de ser na ordem de 10:1, e o LQ pode ser determinado através da fórmula:

$$LQ = \frac{10 \frac{S_y}{x}}{m} \quad (\text{Equação 2.14})$$

Ou a partir dos ensaios em branco ou padrões pela equação:

$$LQ = 10 \times S_{x0} \quad (\text{Equação 2.15})$$

A escolha do modo de determinação, quer para o LD, quer para LQ, depende do método analítico em questão, uma vez que nem sempre é possível construir uma reta de calibração e quantificar de forma absoluta os analitos de interesse.

Existe uma terceira forma de determinar o LQ, com base na razão sinal/ruído, S/N. Como já foi referido, considerando como 10 o rácio S/N e sabendo a concentração do padrão analisado, é possível determinar o LQ, com base na equação:

$$LQ = \frac{10 \times [\text{Padrão}]}{\frac{S}{\bar{N}}} \quad (\text{Equação 2.16})$$

Desta forma o LD pode ser calculado por este método, em função do LQ:

$$LD = \frac{LQ}{3} \quad (\text{Equação 2.17})$$

No entanto, esta forma de determinação é pouco fiável por dois motivos:

A razão S/N obtida está dependente da região do espectro que se escolhe analisar, sendo como tal subjectiva.

O limite de detecção, muitas vezes obtido desta forma não corresponde à realidade, não sendo por isso possível visualizar o pico de interesse nesse limite de concentração.⁸⁸

2.5.1.4. Precisão

A Precisão permite avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas.⁸⁷

Segundo a IUPAC, a precisão corresponde ao grau de concordância de resultados de testes independentes obtidos sob condições estabelecidas e é expressa pela estimativa do desvio padrão (s) ou coeficiente de variação (C_V). O seu principal objectivo é avaliar a proximidade entre várias medidas efectuadas na mesma amostra.

$$C_V (\%) = \frac{S}{M} \times 100 \quad (\text{Equação 2.18})$$

Onde, s é o desvio padrão dos ensaios de recuperações e M é a média aritmética das recuperações.

Na prática foi testada a precisão da eficiência dos amostradores passivos na adsorção de compostos alvo (pesticidas), através de ensaios em duplicado.

2.5.1.5. Repetibilidade

O termo Repetibilidade refere-se à precisão de um método de ensaio, ou seja, à aproximação entre os resultados de ensaios sucessivos sobre a mesma amostra, sendo que deve de ser efectuado nas mesmas condições, ou seja, no mesmo laboratório, operador, equipamento, local e num curto intervalo de tempo. A precisão em termos de repetibilidade é normalmente expressa em termos de desvio padrão ou desvio de padrão relativo (coeficiente de variação).⁸⁵

2.5.1.6. Precisão Intermédia

A Precisão Intermédia refere-se à precisão avaliada, sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, mas definindo exactamente quais as condições a variar (uma ou mais), tais como:

- Diferentes operadores
- Diferentes equipamentos
- Diferentes épocas
- Com/sem verificação da calibração.

Esta medida é a que apresenta a maior variabilidade de resultados num laboratório e, como tal, a mais aconselhável de usar.⁸⁷

2.5.2. Avaliação Direta

A avaliação directa tem como objectivo o conhecimento da exactidão dos métodos de ensaio. A exactidão de um método é definida como a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como convencionalmente verdadeiro.

A avaliação da exactidão do método é efectuada sempre após a validação dos critérios usados na Avaliação Indirecta

Os processos normalmente utilizados para avaliar a exactidão de uma metodologia são, o uso de Materiais de Referência Certificados (MRC), ensaios interlaboratoriais, testes comparativos, e o uso de ensaios de recuperação nas matrizes das amostras que se pretendem analisar.

Este trabalho envolveu praticamente a validação do sistema ASE através da execução de ensaios de recuperação em amostras fortificadas com um grupo de pesticidas em estudo.

2.5.2.1. Ensaio de Recuperação

Um ensaio de recuperação permite avaliar a quantidade de um determinado analito recuperado no processo de preparação da amostra, em relação à quantidade real presente numa amostra. O ensaio de recuperação tem por objectivo avaliar a eficiência da extracção e garantir a exactidão do método.

O estudo da recuperação consiste na "fortificação" da amostra, normalmente pela adição de soluções com diferentes concentrações conhecidas do analito de interesse numa amostra, seguida da determinação da concentração do analito adicionado através de um determinado método de ensaio. A percentagem de recuperação é determinada com base na equação abaixo:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_a}{C_t} \times 100 \quad (\text{Equação 2.19})$$

Onde, C_a corresponde à concentração do composto na amostra fortificada determinada experimentalmente e C_t a concentração teórica do analito na amostra fortificada. ¹⁸

3. Experimental

3.1. Equipamento e Material

3.1.1. Equipamento

3.1.1.1. GC/MS

Cromatógrafo Gasoso: Agilent Technologies 7890B

- Coluna capilar: Agilent Technologies HP-5MS (5% Metilfenilsiloxano, 95% Dimetilpolisiloxano), 60 m × 0,25 mm d.i × 0,25 µm de espessura de filme.
- Injector split-splitless
- Automatic sampler Agilent Technologies 7693

Espectrometro de Massa: Agilent Technologies 5977A:

- Analisador de Massa: Quadrupolo
- Fonte iónica: Impacto Electrónico (*EI*)
- Detector: Multiplicador de electrões (*Electron multiplier*)

Software de aquisição de dados: *Agilent MassHunter Quantitative Analysis*

3.1.1.2. SPME-GC/MS

Cromatógrafo gasoso: Agilent 6890N

- Coluna cromatográfica: DB-VRX, 60 m x 0,320 mm x 1,80 µm
- Injector de split-splitless
- Amostrador automático MPS2-*Twister*, *Genstel*

Espectrómetro de massa: Agilent 5973N;

- Analisador de Massa: Quadrupolo
- Fonte iónica: Impacto Electrónico (*EI*)
- Detector: Multiplicador de electrões (*Electron multiplier*)

Software de aquisição de dados: *ChemStation MSD*

Fibra para SPME, Supelco:

- DVB/CAR/PDMS 50/30 µm

Experimental

3.1.1.3. Sistema ASE - Extração Acelerada com solvente

Accelerated Solvent Extractor, Dionex ASE 350, Thermo Fisher Scientific

- *Software*: Chromeleon 7.2

3.1.1.4. Turbo Vap

Sistema de evaporação sob fluxo de azoto, Turbo Vap® II, Zymark

3.1.1.5. Balança Analítica

- *Mettler Toledo XS204*;
- *Mettler Toledo NewClassic MF*, modelo MS3002S /01.

3.1.1.6. Água ultra pura

Sistema de obtenção de água ultra pura Millipore, modelo Milli-Q

3.1.1.7. Vortex IKA® MS3 Digital

3.1.1.8. Hotte Secuflow

3.1.1.9. Agitador mecânico para ampolas de extração de 2L

3.1.2. Material

1. Vials de vidro escuro de 1,5 ml com etiqueta, VWR (para GC);
2. Tampas para vials PP Blue, de 9 mm em PTFE/Silicone, VWR (para GC);
3. Balões volumétricos (5 mL, 10 mL, 20 mL, 25 mL, 50 mL)
4. Pipetas volumétricas e graduadas
5. Provetas
6. Tubos de concentração de 200 mL (turbovap)
7. Células de extração (34 mL) e frascos de recolha (100 mL) – sistema ASE
8. Cartuchos de SPE Waters OASIS HLB, 6 mL, 200 mg
9. Lã de vidro: *Supelco Glass Wool-silane treated*

Material de uso corrente de laboratório.

3.2. Reagentes

3.2.1. Gases

- ✓ Gás de arraste – Hélio (He) 99,9995 %, Premier, Gasin II
- ✓ Gás para concentrar amostras no turbovap, para o passo de secagem do cartucho na etapa de preparação de amostra(SPE) e na preparação de amostra do sistema ASE–Azoto (N₂), 99,9992 %, Premier, Gasin II

3.2.2. Reagentes Líquidos

- ✓ n-Hexano, 99%, C₆H₁₄, UniSolv®, Merck.
- ✓ Ciclohexano, 99%, C₆H₁₂, SupraSolv®, Merck.
- ✓ Acetona, 99.5%, CH₃COCH₃, SupraSolv®, Merck;
- ✓ Metanol, 99,9%, CH₃OH, Carlo Erba Reagents
- ✓ Diclorometano, 99,8 %, CH₂Cl₂, Chromasolv®, Sigma-Aldrich;
- ✓ Tolueno, 99,8%, C₇H₈, Carlo Erba Reagents;
- ✓ Ácido sulfúrico concentrado, 98 % m/V, H₂SO₄, Merck
- ✓ Ácido clorídrico concentrado, 37 % m/V, HCl, Merck
- ✓ Água ultrapura (Millipore)

3.2.3. Reagentes Sólidos

- ✓ Sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) para análise EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur, Merck, seco em mufla a 400 °C por 4 horas;
- ✓ Alumina, Al₂O₃ Sigma-aldrich
- ✓ Silica gel, SiO₂Sigma-aldrich, tamanho 40 Å
- ✓ Hidróxido de sódio, 99,0%, NaOH, EMSURE®, Merck.

3.2.4. Padrões Primários

- Pesticidas:
 - ✓ Alacloro, 99.9%, C₁₄H₂₀ClNO₂, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Atrazina, 99.0%, C₈H₁₄N₅Cl, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Clorfenvinfos, 99.0%, C₁₂H₁₄Cl₃O₄P, Dr. Ehrenstorfer GmbH

- ✓ Clorpirifos-metil, 98.0%, $C_7H_7Cl_3NO_3PS$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Diazinão, 98.0%, $C_{12}H_{21}N_2O_3PS$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Dieldrina, 99.0%, $C_{12}H_8Cl_6O$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Endossulfão alfa, 99.4%, $C_{12}H_{17}Cl_6O_3S$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Endossulfão beta, 98.0%, $C_{12}H_{17}Cl_6O_3S$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Heptacloro, 99.0%, $C_{10}H_5Cl_7$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Heptacloro epóxido, 99.5%, $C_{10}H_5Cl_7O$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Lindano, 98.6%, $C_6H_6Cl_6$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Malatião, 99.0%, $C_{10}H_{19}O_6S_2P$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Metalaxil, 98.7%, $C_{15}H_{21}NO_4$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Metolacloro, 98.0%, $C_{15}H_{22}ClNO_2$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Molinato, 99.0%, $C_9H_{17}NOS$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Pendimetalina, 98.7%, $C_{13}H_{19}N_3O_4$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Simazina, 98.0%, $C_7H_{12}N_5Cl$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Terbutilazina, 98.5%, $C_9H_{16}N_5Cl$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
 - ✓ Trifluralina, 99.5%, $C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$, Dr. Ehrenstorfer GmbH
-
- Padrões internos Deuterados
 - ✓ d6-benzeno, 99.5%, C_6D_6 , Cil
 - ✓ d21-2,6-di-t-butil-4-metilfenol (d21-BHT), 98%, $C_{15}H_{24}OD_2$, Sigma-Aldrich
 - ✓ d5-clorobenzeno, 99%, C_6H_4ClD , Sigma-Aldrich
 - ✓ d34-hexadecano, 98%, $CD_3(CD_2)_{14}CD_3$, Cil
 - ✓ d8-naftaleno, 99%, $C_{10}D_8$, Cil
 - ✓ d10-fenantreno, 99%, $C_{14}D_{10}$, Cil
 - ✓ d5-fenol, 98%, C_6D_5OH , Cil
 - ✓ d10-p-xileno, 98%, $C_6D_4(CD_3)_2$, Cil
 - ✓ d62-escalano, 98.9%, $C_{30}D_{62}$, Cil
 - ✓ d10-1-metilnaftaleno, 98%, $C_{11}D_{10}$, Cil

3.3. Métodos de ensaio

No presente trabalho foi estudada a capacidade de adsorção de três amostradores passivos (SPMD, POCIS- Pesticidas e POCIS- Fármacos), no que diz respeito à análise de compostos orgânicos em águas. Este estudo foi efectuado inicialmente em laboratório, em condições controladas, através da simulação da adsorção do grupo de compostos alvo (pesticidas) em águas, por parte de cada um dos amostradores passivos, acima mencionados, através de ensaios de recuperação.

A extracção dos pesticidas adsorvidos nos amostradores passivos foi efectuada por duas metodologias distintas: extracção sólido-líquido com solventes (método clássico) e extracção com sistema ASE.

No caso da extracção com sistema ASE foi efectuado o estudo da optimização do processo de modo a estabelecer as condições óptimas de extracção do grupo de compostos estudados (pesticidas). A análise cromatográfica dos pesticidas foi efectuada por GC/MS em modo SIM. As condições optimizadas no sistema ASE foram posteriormente aplicadas para a análise semi-quantitativa de compostos desconhecidos por GC/MS em modo *full scan*.

Posteriormente, os mesmos amostradores passivos foram estudados em situações reais, por colocação destes em reservatórios de água e em captações superficiais, de modo a analisar os compostos orgânicos possíveis de serem adsorvidos por estes amostradores.

Nestes ensaios de campo foi efectuada a monitorização de compostos alvo (pesticidas) por GC/MS em modo SIM e de compostos desconhecidos usando o GC/MS em modo *full scan*, após extracção destes compostos pelo sistema ASE. Em paralelo, ainda foram analisados compostos orgânicos voláteis por SPME-GC/MS em modo *full scan*, que possam ter sido adsorvidos pelos amostradores passivos.

O grupo de pesticidas estudado neste trabalho foram: Molinato, Trifluralina, Simazina, Atrazina, Lindano (γ -HCH), Terbutilazina, Diazinão, Clorpirifos-metil, Heptacloro, Alacloro, Metalaxil, Malatião, Metalocloro, Heptacloro epóxido, Pendimetalina, Clorfenvinfos, Endossulfão alfa, Dieldrina e Endossulfão beta. Os métodos de ensaio para análise de compostos orgânicos por GC/MS (VOCs, compostos desconhecidos e pesticidas), são métodos já usados em rotina pela EPAL, tendo já sido previamente validados em estudos anteriores.

3.3.1. Métodos Cromatográficos

3.3.1.1. Análise de Pesticidas

Os pesticidas usados neste estudo foram analisados por GC/MS, em modo SIM. A quantificação dos pesticidas no extractos de amostras é efectuada após a calibração do equipamento com uma recta de calibração, na gama de trabalho do método, e o controlo desta recta com recurso a padrões de controlo. No caso da análise de amostras de águas pontuais são ainda usados para controlo, ensaios de recuperação e ensaio em branco.

➤ Preparação de Soluções de Pesticidas

Todas as soluções utilizadas foram preparadas em material de vidro e armazenadas à temperatura de 5 ± 3 °C e ao abrigo da luz. Estas soluções têm um prazo de validade de seis meses para a solução conjunta e de um ano para as soluções individuais.

Para este método são preparadas soluções em duplicado, sendo uma usada para a preparação das soluções padrão de calibração e a outra para a preparação da solução padrão de controlo.

- Soluções Primárias Individuais de Pesticidas

As Soluções Primárias Individuais de Pesticidas foram preparadas de forma a obter uma concentração de aproximadamente 400 µg/mL em acetona. Para isso pesou-se cerca de 0,0200 g \pm 0,0005 de cada pesticida para um balão volumétrico de 50 mL, dissolveu-se com um pouco de acetona e posteriormente perpez-se o volume do balão com acetona.

- Solução Padrão conjunta de Pesticidas

A Solução Padrão conjunta de Pesticidas foi preparada pipetando cada uma das soluções primárias de cada pesticida para um balão volumétrico de 100 mL e dilui-se em acetona de forma a obter as concentrações de cada pesticida descrita na tabela 3.1. Esta solução foi preparada em duplicado.

Tabela 3.1- Volume pipetado da solução primária de cada pesticida e a sua concentração na solução conjunta.

Pesticidas	Volume pipetado (mL)	Concentração na solução conjunta (mg/L)	Pesticidas	Volume pipetado (mL)	Concentração na solução conjunta (mg/L)
Molinato	1,0	3,8	Metalaxil	1,0	4,3
Trifluralina	1,0	3,9	Malatião	0,8	4,1
Simazina	1,0	4,1	Metalocloro	0,9	4,2
Atrazina	0,9	3,8	Heptacloro epóxido	0,9	4,0
Lindano	1,0	3,8	Pendimetalina	0,9	3,8
Terbutilazina	1,0	4,1	Clorfenvinfos	0,7	3,6
Diazinão	1,1	4,0	Endossulfão alfa	0,9	3,7
Clorpirifos-metil	0,9	3,8	Dieldrina	1,0	3,9
Heptacloro	0,9	3,7	Endossulfão beta	1,1	3,9
Alacloro	1,1	4,3			

Nota: Pipetou-se aproximadamente 1mL de cada pesticida

- Solução Padrão intermédia de Pesticidas

A Solução intermédia de Pesticidas foi obtida transferindo-se 4mL da solução padrão conjunta de pesticidas para um balão volumétrico de 20 mL, diluindo-se em acetona, obtendo-se a concentração que está na tabela 3.2, para cada pesticida.

Tabela 3.2- Concentração de cada pesticida na solução intermédia em mg/L,

Pesticidas	Concentração na solução intermédia (mg/L)	Pesticidas	Concentração na solução intermédia (mg/L)
Molinato	0,76	Metalaxil	0,82
Trifluralina	0,78	Malatião	0,84
Simazina	0,82	Metalocloro	0,8
Atrazina	0,76	Heptacloro epóxido	0,76
Lindano	0,76	Pendimetalina	0,72
Terbutilazina	0,82	Clorfenvinfos	0,74
Diazinão	0,8	Endossulfão alfa	0,78
Clorpirifos-metil	0,76	Dieldrina	0,78
Heptacloro	0,74	Endossulfão beta	0,86
Alacloro	0,86		

- Soluções Padrão de calibração

As soluções de padrão de calibração são preparadas pipetando diferentes volumes da solução padrão intermédia e diluindo em acetona.

Experimental

Tabela 3.3- Preparação das Soluções Padrão de calibração dos pesticidas (concentrações expressas em µg/L).

Pesticidas	P1	P2	P3	P4	P6	P8	P9	P10
Molinato	30	5,6	0,8	76	21,6	67,2	97,6	212,8
Trifluralina	39	6,8	2,4	78	124,8	71,6	202,8	218,4
Simazina	41	9,2	5,6	82	131,2	180,4	213,2	229,6
Atrazina	38	5,6	0,8	76	121,6	167,2	197,6	212,8
Lindano	38	5,6	0,8	76	121,6	167,2	197,6	212,8
Terbutilazina	41	9,2	5,6	82	131,2	180,4	213,2	229,6
Diazinão	40	48	4	80	128	176	208	224
Clorpirifos-metil	38	45,6	0,8	76	121,6	167,2	197,6	212,8
Heptacloro	37	44,4	9,2	74	118,4	162,8	192,4	207,2
Alacloro	43	51,6	8,8	86	137,6	189,2	223,6	240,8
Metalaxil	41	49,2	5,6	82	131,2	180,4	213,2	229,6
Malatião	42	50,4	7,2	84	134,4	184,8	218,4	235,2
Metalocloro	40	48	4	80	128	176	208	224
Heptacloro epóxido	38	45,6	0,8	76	121,6	167,2	197,6	212,8
Pendimetalina	36	43,2	7,6	72	115,2	158,4	187,2	201,6
Clorfenvinfos	37	44,4	9,2	74	118,4	162,8	192,4	207,2
Endossulfão alfa	39	46,8	62,4	78	124,8	171,6	202,8	218,4
Dieldrina	39	46,8	2,4	78	124,8	171,6	202,8	218,4
Endossulfão beta	43	1,6	8,8	86	137,6	189,2	223,6	240,8

Nota: P1- 1mL num balão de 25mL; P2- 1,2mL num balão de 20mL; P3- 1,6mL num balão de 20mL; P4- 1mL num balão de 10mL; P6- 1,6mL num balão de 10mL; P8- 1,1mL num balão de 5mL; P9- 1,3mL num balão de 5mL; P10- 1,4mL num balão de 5mL;

A tabela 3.3 é referente às concentrações de cada pesticida nas soluções padrão de calibração.

- Soluções Padrão de controlo

A solução padrão de controlo de pesticidas é preparada pipetando 1 mL da solução padrão intermédia para um balão de 10 mL e diluído em acetona.

- Ensaio em branco

O ensaio em branco é realizado para cada série de amostras (máximo 10 amostras) extraídas diariamente. Para este ensaio usa-se cerca de 500 mL de água ultra-pura com cerca de 150 mg/L de tiosulfato de sódio e em seguida, procede-se à extracção por SPE, como descrito na Preparação de Amostras-SPE (ponto 3.3.4.1) . O ensaio em branco foi sempre efectuado quando se analisou pesticidas em amostras de água.

- Ensaio de recuperação

Por cada série de amostras (máximo 10 amostras) extraídas, efectua-se um ensaio de recuperação. Adiciona-se 1 mL da solução padrão de calibração de pesticidas a 1000 mL

(solução padrão P4) de água ultra pura (ou uma das amostras de água a analisar) e procede-se à extracção por SPE como descrito na Preparação de Amostras- SPE (ponto 3.3.4.1). O ensaio de recuperação foi sempre efectuado quando se analisou pesticidas em amostras de água.

Condições do Método de GC/MS

O método para análise pesticidas em modo SIM já se encontrava desenvolvido na EPAL. As condições do cromatógrafo encontram-se na tabela 3.4.

Tabela 3.4- Condições do GC/MS.

GC	Temperatura do Injetor	250°C
	Modo de injeção	Splitless
	Volume de injeção	1µL
	Fluxo da purga do septo	3 mL/min
	Fluxo da válvula Split/Splitless	25 mL/min
	Tempo de fecho da válvula Split/Splitless	1,5 min
	Gás de Arraste, fluxo	Hélio, 1 mL/min
	Pressão	16,066 psi
	Condições do Forno: (Programa de Temperaturas)	1min a 40°C 50°C/min até 170°C (1min) 0,5°C/min até 190°C (3min) 20°C/min até 250°C (10min)
	MS	Tipo de Analisador
Tipo de Ionização		Ionização eletrónica
Corrente de emissão		34,6 uA
Energia de ionização		70 eV
Voltagem do detetor		1435,5 V
Tipo de scan		SIM
Tempo de scan		2,9 scan/seg
Temperatura de interface GC/MS		280 °C
Temperatura da fonte de ionização		200 °C
Temperatura do Quadrupolo	150 °C	

O equipamento usado neste estudo e nas análises de rotina da EPAL para pesticidas, compostos desconhecidos, é o da figura 3.1.

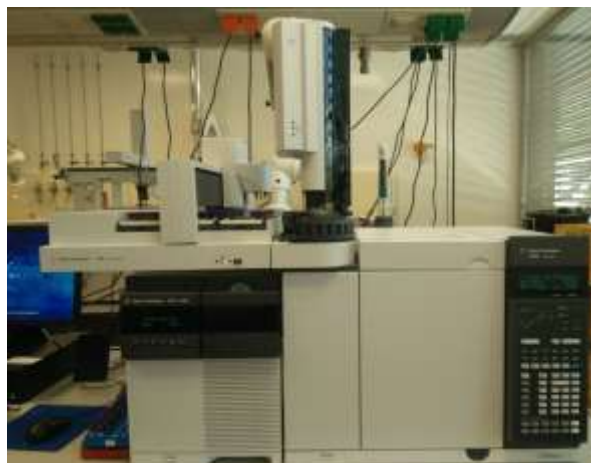


Figura 3.1- GC/MS usado na análise de pesticidas e compostos desconhecidos .

- Monitorização em modo SIM

A monitorização dos pesticidas estudados é feita em modo SIM, através da pesquisa de fragmentos iónicos indicados na tabela 3.5.

Tabela 3.5- Condições de monitorização dos pesticidas no GC/MS em modo SIM.

Pesticidas	Ião m/z	Tempos de retenção típicos (min)
Molinato	126*, 187	13,210
Trifluralina	264, 306*	17,400
Simazina	186, 201*	20,418
Atrazina	200*, 215	20,900
Lindano	181*, 219	22,096
Terbutilazina	214*, 229	22,431
Diazinão	137*, 179	23,893
Clorpirifos-metil	286*, 288	29,935
Heptacloro	272*, 274	30,800
Alacloro	160*, 188	31,100
Metalaxil	160, 206*	31,891
Malatião	127*, 173	36,300
Metalocloro	162*, 238	36,904
Heptacloro epóxido	353*, 355	43,160
Pendimetalina	252*, 253	43,924
Clorfenvinfos	267*, 323	45,980
Endossulfão alfa	195*, 241	49,294
Dieldrina	79*, 263	51,030
Endossulfão beta	195*, 241	52,817

Nota: os iões assinalados com * são utilizados como iões de quantificação, sendo os outros iões de qualificação.

Um exemplo do cromatograma obtido na análise de uma solução de calibração encontra-se na figura 3.2.

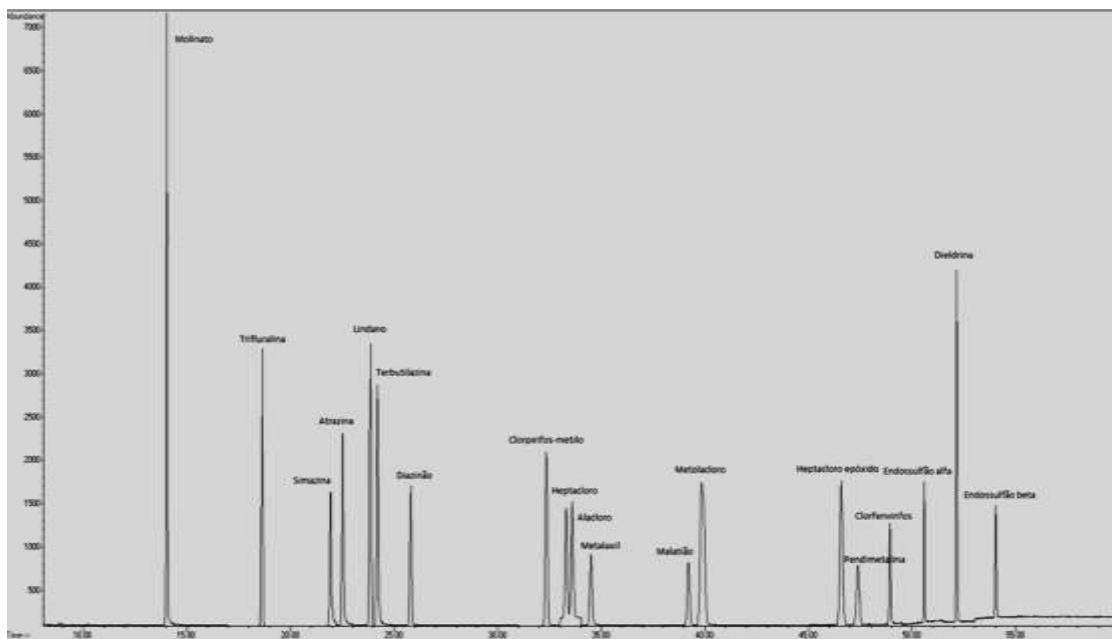


Figura 3.2- Cromatograma típico da análise de pesticidas por GC/MS, no modo SIM

➤ Preparação da sequência

• Calibração do sistema Cromatográfico

A calibração do sistema foi efectuada diariamente através de rectas de calibração, recorrendo às soluções padrão de calibração referidas na tabela 3.3, sempre que havia necessidade de análise de uma nova série de amostras. Para o traçado da recta de calibração regista-se a área do pico cromatográfico referente a cada pesticida e a sua concentração na solução padrão de calibração.

✓ **Determinação das condições de identificação como base no tempo de retenção**

O conhecimento rigoroso do tempo de retenção de cada composto é também necessário, de modo a ajudar na identificação dos picos cromatográficos.

O tempo de retenção médio obtido para cada pesticida, não deve apresentar um coeficiente de variação superior a 0,5 %. Caso esta condição não seja verificada, deve efectuar-se nova calibração.

O critério para confirmação da presença de um determinado pesticida numa amostra, com base no tempo de retenção, é estabelecido como o tempo de retenção médio obtido para cada pesticida nas soluções padrão de calibração $\pm 0,05$ min.

✓ **Determinação das condições de identificação como base na razão M/Z**

Caso exista necessidade de confirmação da presença de um determinado pesticida numa amostra deverá ser calculada através das soluções padrão usadas na calibração do sistema cromatográfico, a razão entre a intensidade do sinal obtido correspondente ao ião (m/z) de qualificação e a intensidade do sinal obtido correspondente ao ião (m/z) de quantificação. Uma vez que cada composto apresenta uma razão m/z característica, este método de identificação pode ser utilizado para confirmação da presença de um determinado analito, sempre que se suspeite da sua presença.

$$RC = \frac{\text{Área de pico correspondente ao ião } m/z \text{ de qualificação}}{\text{Área de pico correspondente ao ião } m/z \text{ de quantificação}} \times 100 \text{ (Equação 3.1)}$$

A razão de confirmação (RC) média para um determinado pesticida nas soluções padrão de calibração deve apresentar um coeficiente de variação inferior a 15 %. Se esta condição não for verificada, deve efectuar-se nova calibração.

O critério para confirmação da presença de cada pesticida nas amostras é estabelecido tendo em consideração o seu valor médio de razão de confirmação ± 20 %.

- Análise de Amostras

Após a calibração do sistema cromatográfico procede-se análise das amostras, nas mesmas condições de análise das soluções padrão de calibração. O padrão de controlo é colocado a cada 10 amostras devendo também ser incluído no final da sequência.

A identificação dos compostos na amostra é efectuada por comparação dos tempos de retenção dos picos no cromatograma da amostra com as janelas de tempo de retenção definidas através da solução de calibração.

Se a presença de pesticidas for confirmada de acordo com o tempo de retenção, a sua identificação também deve ter em conta a razão das intensidades das áreas dos iões seleccionados. Desta forma, a presença dos pesticidas na amostra é confirmada, sempre que o tempo de retenção e a razão m/z determinada para os respectivos compostos estiverem dentro dos critérios estabelecidos.

A concentração do composto na amostra de água é dada a partir da equação da recta obtida e o resultado é expresso através da seguinte equação:

$$C(\mu\text{g}/L) = \frac{(A_{\text{pest}} - b_{\text{pest}}) \times V_{\text{extrato}}}{m_{\text{pest}} \times V_{\text{amostra}} \times \text{Recup}} \quad (\text{Equação 3.2})$$

A_{pest} - área do pico do pesticida na amostra, corresponde à soma dos iões

b_{pest} - ordenada na origem da recta de calibração

m_{pest} - declive da reta de calibração do pesticida

V_{extrato} - Volume do extrato (mL) – 0,5 mL

V_{amostra} - Volume da amostra (mL) – 500 mL

Recup- Percentagem de recuperação típica de cada pesticida

Esta equação apenas foi usada em amostras de água. O cálculo da concentração do composto no amostrador passivo é dado a partir da equação 3.3:

$$C(\mu\text{g}/\textit{amostrador passivo}) = \frac{(A_{\text{pest}} - b_{\text{pest}}) \times V_{\text{extrato}}}{m_{\text{pest}} \times V_{\text{no turbovap}} \times \text{Recup}} \quad (\text{Equação 3.3})$$

$V_{\text{no turbovap}}$ - Volume da amostra no turbovap (mL) – 10 mL

- Critério de aceitação da calibração

As rectas de calibração obtidas devem cumprir os seguintes requisitos:

- a) A rectas de calibração deve de apresentar no mínimo 5 pontos, incluindo os extremos das gamas de linearidade
- b) O coeficiente de determinação (R^2) deve de ser superior a 0,990
- c) Resíduos não devem apresentar desvios superiores a 15% excepto para o primeiro padrão da gama de linearidade que se aceitam desvios até 20%

- Critério de aceitação do padrão de controlo

O ensaio não é aceite se o padrão de controlo apresentar um desvio superior a 20% do valor estimado, devendo de ser analisadas as amostras entre os padrões de controlo em causa.

3.3.1.2. Análise de outros Compostos Orgânicos

A análise de compostos orgânicos não específicos é efectuada por Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de massa, usando o modo de full scan. Este método, permite a identificação e semi-quantificação de compostos orgânicos desconhecidos e aplica-se na identificação e quantificação de compostos orgânicos desconhecidos em amostras de águas.

➤ Preparação de soluções

- Solução Padrão Primárias dos Padrões internos deuterados

As soluções primárias são estáveis durante pelo menos doze meses, se conservadas no escuro e a uma temperatura de -18 ± 5 °C. Estas soluções são preparadas em balões volumétricos de 20 mL, usando acetona como solvente, e com as seguintes concentrações aproximadas:

Tabela 3.6- Concentração das soluções padrão primárias dos padrões internos deuterados

Padrão interno deuterado	Concentração (mg/mL)
d6-benzeno	2,0
d21-BHT	8,0
d5-clorobenzeno	2,0
d34-hexadecano	1,0
d8-naftaleno	1,0
d10-fenantreno	2,0
d5-fenol	8,0
d10-p-xileno	1,0
d62-escalano	8,0

Nota: Devido à sua volatilidade, é difícil preparar uma solução padrão do d6-benzeno por pesagem; é recomendado usar volumes apropriados (medidos usando microseringas) de d6-benzeno, baseado na sua densidade (0,950). A solução padrão primária do padrão d62-escalano é preparada em diclorometano.

- Solução Padrão Conjunta dos Padrões internos deuterados

Coloca-se 2,5 mL de cada uma das soluções padrão primárias dos padrões internos deuterados para um balão volumétrico de 25 mL, tendo em conta que a solução de d6-benzeno deve ser a última, de forma a minimizar a potencial perda deste padrão por evaporação. Perfaz-se o volume do balão com acetona.

Tabela 3.7- Concentração de cada padrão interno deuterado na solução conjunta

Padrão interno deuterado	Concentração (mg/mL)
d6-benzeno	0,20
d21-BHT	0,80
d5-clorobenzeno	0,20
d34-hexadecano	0,10
d8-naftaleno	0,10
d10-fenantreno	0,20
d5-fenol	0,80
d10-p-xileno	0,10
d62-escalano	0,80

A solução conjunta é estável durante pelo menos seis meses, se conservada no escuro e a uma temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Solução Padrão de Fortificação dos Padrões internos deuterados

Adicionou-se 1 mL da solução padrão conjunta dos padrões internos deuterados num balão volumétrico de 10 mL contendo aproximadamente 8 mL de acetona e aferiu-se o balão com este solvente.

A solução padrão de fortificação é estável durante três meses, ou menos, se durante o uso não houver indicação da alteração da concentração de algum dos padrões internos. Deve ser conservada no escuro e a uma temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Solução Padrão Primária de injeção

Pesa-se cerca de 25 mg do padrão d10-1-metilnaftaleno e colocar num balão volumétrico de 25 mL, posteriormente dissolve-se e perfaz-se o volume do balão com diclorometano. Esta solução tem uma concentração aproximada de 1 mg/mL e é estável durante doze meses, se conservada no escuro e a uma temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Solução Padrão de Fortificação de injeção

Adiciona-se 1 mL da solução padrão primária de injeção num balão volumétrico de 10 mL e aferir o balão com diclorometano. Esta solução tem uma concentração aproximada de 100 $\mu\text{g/mL}$ e é estável durante pelo menos três meses, se conservada no escuro a uma temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Experimental

- Solução Teste da coluna de GC

Adiciona-se 200 µL da solução padrão conjunta dos padrões internos deuterados e 1000 µL da solução padrão de fortificação de injeção para um balão volumétrico de 10 mL contendo aproximadamente 7 mL de diclorometano e aferiu-se o balão com este solvente.

Tabela 3.8- Concentração de cada padrão interno deuterado na solução teste da coluna de GC.

Padrão interno deuterado	Concentração (mg/L)
d6-benzeno	4,0
d21-BHT	16,0
d5-clorobenzeno	4,0
d34-hexadecano	2,0
d8-naftaleno	2,0
d10-fenantreno	4,0
d5-fenol	16,0
d10-p-xileno	2,0
d62-escalano	16,0

Esta solução deve ser renovada de três em três meses, ou menos, se durante o uso houver indicação da alteração da concentração de algum dos padrões internos. Deve ser conservada no escuro e a uma temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

➤ Condições do Método de GC/MS

O método para a análise de compostos desconhecidos já se encontrava implementado na EPAL. As condições usadas neste método encontram-se descritas na tabela 3.9.

Tabela 3.9- Condições do GC/MS.

GC	Temperatura do Injetor	250 °C
	Modo de injeção	Splitless
	Volume de injeção	1 µL
	Fluxo da purga do septo	3 mL/min
	Fluxo da válvula Split/Splitless	29 mL/min
	Tempo de fecho da válvula Split/Splitless	1,5 min
	Gás de Arraste, fluxo	Hélio, 1 mL/min
	Pressão	15,507 psi
	Condições do Forno:	6 min a 33 °C
	(Programa de Temperaturas)	4 °C/min até 85 °C (2 min) 10 °C/min até 300 °C (25 min)
MS	Tipo de Analisador	Quadrupolo
	Tipo de Ionização	Ionização eletrónica
	Corrente de emissão	34,6 uA
	Energia de ionização	70 eV
	Voltagem do detetor	1435,5 V
	Tipo de scan	Full Scan
	Tempo de scan	3,4 scan/seg
	Temperatura de interface GC/MS	280 °C
	Temperatura da fonte de ionização	200 °C
	Temperatura do Quadrupolo	150 °C

➤ Preparação da sequência

- Estimativa semi-quantitativa da concentração dos compostos detectados

Quantificar cada composto detectado por comparação da sua resposta com o padrão interno apropriado, de acordo com o seguinte:

- ✓ Os compostos com tempos de retenção entre o d6-benzeno e o d8-naftaleno são quantificados relativamente ao padrão interno d5-clorobenzeno;
- ✓ Os compostos que eluem entre o d8-naftaleno e o d34-hexadecano são quantificados relativamente ao padrão interno d21-BHT;
- ✓ Os compostos que eluem após o d34-hexadecano são quantificados relativamente ao padrão interno d10-fenantreno.

A concentração de cada composto identificado na amostra é dada por:

$$\text{Conc} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right) = \frac{P_D \times I}{P_S} \times \frac{V_{\text{extracto}}}{V_0} \times 1000 \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde :

P_D – área do pico do composto na amostra

I – concentração de padrão interno no extracto (mg/L)

P_S – área do pico do padrão interno na amostra

V_0 – volume de água extraído (mL) – 500 mL

V_{extracto} – volume do extracto orgânico no vial (mL) – 0,5 mL

Esta equação apenas se aplica nas situações em que se pesquisou compostos desconhecidos em amostras de água, para permitir a comparação entre a análise de amostras de água pelo método tradicional (LLE-GC/MS) e a análise de amostras de água em amostradores passivos. A equação que permite o cálculo da concentração de cada composto identificado no amostrador passivo é dada pela expressão abaixo:

$$\text{Conc} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{amostrador}} \right) = \frac{P_D \times I}{P_S} \times \frac{V_{\text{extracto}}}{V_{\text{extracto ASE}}} \times 1000 \quad (\text{Equação 3.5})$$

$V_{\text{extracto ASE}}$ – volume do extracto orgânico total obtido pelo sistema ASE (mL)

Nota: Nos casos em que algum dos padrões internos usados para quantificação coelue com outro composto, deverá ser usado o padrão interno mais próximo presente na concentração de 4 a 16 $\mu\text{g/L}$, com exceção do d5-fenol que não é usado para quantificação. Se tanto o d21-BHT como o d10-fenantreno coeluirem com outros compostos, então o d62-escalano poderá nestes casos ser usado como alternativa para a quantificação.

Na concentração calculada com base no padrão interno assume-se que tanto o composto detectado como o padrão interno têm iguais perdas durante a extracção da amostra e a preparação do extracto e que têm respostas idênticas no GC/MS.

Se um composto for detectado numa concentração mais elevada no ensaio em branco que na amostra, a concentração subtraída do branco deverá ser um número negativo, pelo que deverá ser reportado como “Não Detectável”.

Se o composto for detectado numa concentração mais elevada numa amostra que no ensaio em branco, a razão das suas concentrações não corrigidas deverá ser superior a 1. Para

alguns compostos (nomeadamente compostos voláteis), apenas se poderá afirmar a sua presença nas águas desde que esta razão seja superior a 5.

- Identificação dos compostos detectados

Quando se pesquisam analitos desconhecidos em amostras no modo *Full Scan*, a identificação dos analitos pode ser efectuada com base na comparação do espectro de massas obtidos para o analito na amostra e a biblioteca de espectros do equipamento (ex: NIST). A identificação do analito é efectuada com base na probabilidade calculada pelo *software*, considerando-se a correcta identificação do analito utilizando o *Match* e o *Reverse Match* superiores a 700 e probabilidades superiores a 50%. Contudo, o técnico que efectua a análise deve ter espírito crítico e efectuar sempre uma análise cuidada dos resultados fornecidos pelo *software*. Deverá ainda incluir como critério a comparação visual entre o espectro de massas do pico desconhecido e o espectro de massas indicado pela biblioteca.

Usa-se as quatro categorias abaixo descritas para se definir o nível de confiança associado à identificação dos compostos detectados:

- a) Uma identificação positiva (P) indica que o espectro de massas e o tempo de retenção do composto são os mesmos que os obtidos com um padrão puro desse composto, nas mesmas condições de análise;
- b) Uma tentativa de identificação (T) indica que a identificação do composto foi obtida através de uma pesquisa numa biblioteca de espectros de massa, ou por interpretação dos princípios básicos da espectrometria de massa ou pela experiência do espetrometrista;
- c) Um desconhecido (U) é qualquer composto que não esteja incluído numa das duas categorias acima descritas. Na tabela de resultados devem ser assinalados os quatro picos mais intensos do espectro de massas, em ordem decrescente de intensidade (por exemplo, 147, 43, 71, 91), juntamente com o potencial ião molecular;
- d) Não identificado (N) indica que o pico no espectro não é identificado por nenhuma das categorias anteriores. Na tabela de resultados devem ser assinalados os quatro picos mais intensos do espectro de massas, em ordem decrescente de intensidade.

Nota: A origem dos compostos detectados pode ser incluída numa das seguintes categorias:

- ✓ Contaminantes do solvente de extracção (diclorometano) ou de outras fontes de contaminação, como de materiais usados na preparação da amostra.
- ✓ Contaminantes provenientes do amostrador passivo.

3.3.1.3. Análise de Compostos Orgânicos Voláteis

Neste método foram analisados os compostos orgânicos voláteis através da extração por micro-extração em fase sólida associada à Cromatografia gasosa e detecção por espectrometria de massa, em modo *full scan*.

Esta metodologia foi apenas aplicada ao amostrador SPMD, devido à sua capacidade de captação de compostos orgânicos voláteis.

➤ Condições do Método de SPME-GC/MS

O método para a identificação de compostos orgânicos voláteis em amostras de água já se encontrava otimizado nas análises de rotina efectuadas na EPAL. As condições usadas neste equipamento encontram-se nas tabelas seguinte, e foram aplicadas para pesquisar VOCs captados pelo amostrador passivo, SPMD, previamente colocado numa amostra de água potável.

Tabela 3.10- Condições de extração do SPME

	Fibra	DVB/CAR/PDMS 50/30 µm
SPME	Modo de exposição	<i>Headspace</i>
	Tempo de adsorção	5 minutos
	Temperatura de adsorção	4 °C
	Tempo de dessorção	5 minutos
	Temperatura de dessorção	200 °C

É de salientar que a fibra usada neste trabalho foi a CAR/PDMS/DVB, esta escolha teve em conta trabalhos anteriormente desenvolvidos na EPAL para compostos orgânicos voláteis.



Figura 3.3-SPME associado ao GC/MS.

Tabela 3.11- Condições do GC/MS.

GC	Temperatura do injector	200 °C
	Modo de injeção	Splitless
	Fluxo da válvula Split/Splitless	20 mL/min
	Tempo de fecho da válvula Split/Splitless	4 min
	Gás de Arraste, fluxo	Hélio, 1 mL/min
	Pressão	10,08 psi
	Condições do Forno: (Programa de Temperaturas)	4 min a 50 °C 15 °C/min até 160 °C (0min) 5 °C/min até 250 °C (5min)
	MS	Tipo de Analisador
Tipo de Ionização		Ionização eletrónica
Corrente de emissão		34,6 uA
Energia de ionização		70 eV
Voltagem do detetor		2000 V
Tipo de scan		Full scan
Tempo de scan		2,9 scan/seg
Temperatura de interface GC/MS		260 °C
Temperatura da fonte de ionização		230 °C
Temperatura do Quadrupolo	150 °C	



Figura 3.4- SPME-GC/MS usado na análise de VOCs captados pelo amostrador SPMD por *full scan*, na EPAL

A identificação dos compostos orgânicos foi efectuada de acordo com os níveis de confiança definidos previamente no ponto 3.3.1.2 (Preparação da sequência).

3.3.2. Optimização do método de preparação de amostra: sistema ASE

Um dos objectivos deste trabalho consistiu na optimização dos parâmetros de extracção dos amostradores passivos pelo sistema ASE (sistema de extracção acelerada com solventes).

Numa primeira fase, nomeadamente antes da introdução dos amostradores em condições controladas no laboratório, foram efectuados ensaios de fortificação, com uma solução de pesticidas, em terra de diatomáceas, com o objectivo de seleccionar algumas condições óptimas de extracção no sistema ASE para este grupo de compostos.

O estudo numa segunda fase incidiu na colocação dos amostradores passivos, nomeadamente do SMPD e de dois POCIS com diferentes composições, durante 1 semana numa tina com água da torneira, em condições controladas no laboratório, permitindo posteriormente uma melhor optimização das condições de extracção. Neste processo os amostradores eram extraídos pelo sistema ASE em diferentes condições de solventes, temperaturas de extracção e fluxo de solventes.

Os extractos orgânicos obtidos foram analisados por GC/MS, em modo SIM, de modo a estabelecer as condições óptimas de extracção pelo sistema ASE para o grupo de pesticidas em estudo.

Posteriormente, as condições de extracção optimizadas no sistema ASE foram usadas na extracção de compostos desconhecidos adsorvidos pelos amostradores para posterior análise por GC/MS em modo *full scan*.



Figura 3.5- Sistema ASE e respectivos frascos de recolha das extracções, no laboratório da EPAL.

3.3.2.1. Pesticidas em terra de diatomáceas

Neste ensaio foram adicionados 4 mL de uma solução padrão intermédia de pesticidas (preparação referida no ponto 3.3.1.1.) à terra de diatomáceas (aproximadamente 8 g). Esta fase teve como objectivo a selecção da temperatura e solventes de extracção mais apropriados para a extracção dos pesticidas em estudo, usando o sistema ASE.

As temperaturas de extracção estudadas foram à temperatura ambiente, a 50 °C e a 100 °C.

Os solventes estudados foram: metanol, hexano, ciclohexano, diclorometano. As misturas de solventes foram: metanol:diclorometano:hexano (1:1:1), metanol:diclorometano:ciclohexano (1:1:1), metanol:tolueno:diclorometano (1:1:1), diclorometano e acetona (1:1), hexano e acetona (5:1), diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1).

Os extractos orgânico obtidos pelo sistema ASE tinham um volume compreendido entre 50 mL a 70 mL. Este extractos foram posteriormente concentrados no turbovap, em condições de pressão e temperatura previamente optimizadas para a análise do grupo de pesticidas em estudo. Assim sendo, a concentração foi feita a uma pressão de azoto de aproximadamente 0,2 bar e a uma temperatura de 35 °C, sendo que todos os extractos foram reduzidos até aproximadamente 0,3 mL. O solvente foi depois substituído por adição de diclorometano (2 mL) e novamente concentrados até 0,5 mL. Os extractos foram transferidos para um vial de cor âmbar e analisados por GC/MS, no modo SIM (ponto 3.3.1.).

Em paralelo foram efectuados ensaios em branco na terra de diatomáceas para se avaliar se durante o processo extractivo, existiria qualquer tipo de interferentes, que pudessem interferir com os picos cromatográficos dos compostos em estudo.

Na análise por GC/MS a identificação de cada composto foi efectuada com base no tempo de retenção e na razão da intensidade de iões monitorizados características de cada pesticida. Em cada sequência de amostras analisadas foi efectuada a quantificação dos pesticidas extraídos, após calibração do GC/MS com recta de calibração. A preparação da sequência de análise para pesticidas por GC/MS, em modo SIM, já foi referida anteriormente (ponto 3.3.1.1.).

3.3.2.2. Pesticidas em amostradores passivos

Nestes ensaios, os amostradores passivos foram colocados numa tina de vidro com 4 litros de água da torneira e esta foi fortificada com 4 mL de uma solução padrão intermédia dos pesticidas em estudo, de concentração conhecida. Esta solução foi submetida a uma agitação magnética constante com uma barra de agitação: 840 rpm para o SPMD e 450 rpm para os dois POCIS. Os três amostradores passivos foram retirados ao fim de 1 semana.



Figura 3.6- Ensaio de simulação dos amostradores passivos (SPMD, POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco).

No fim deste tempo, quando não se procedeu logo à extracção, os amostradores passivos foram armazenados no frigorífico a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$. A extracção foi executada no sistema ASE sobre diferentes condições de temperatura e solventes, de forma a encontrar um método suficientemente eficiente. Sendo que os amostradores possuem diferentes composições e têm afinidade para compostos diferentes, o estudo foi efectuado para cada amostrador individualmente.

O amostrador SPMD é constituído por uma membrana que contém no seu interior, trioleína, e onde ficam retidos os analitos estudados. A extracção do amostrador SPMD no sistema ASE foi realizada a diversas temperaturas, nomeadamente à temperatura ambiente ($22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$), $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os solventes de extracção escolhidos foram a mistura de n-hexano e acetona (5:1), foi também realizado um ensaio apenas com diclorometano. No sistema ASE a membrana SPMD foi colocada numa célula de extracção e preenchida com aproximadamente 6 g de terra de diatomáceas.



Figura 3.7- Amostrador SPMD antes da colocação na célula de extracção, do sistema ASE.

A extracção dos dois amostradores POCIS no sistema ASE foram realizadas à temperatura ambiente e a 50 °C.

Os solventes e misturas de solventes usados para a extracção do POCIS- Pesticidas foram: diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1) foi realizada ainda uma extracção em que se alterou o fluxo desta mistura de solventes na célula (fluxo de 1 mL/ min) e por último uma extracção com acetona:hexano:metanol (5:1:1) e outra com diclorometano.

Os solventes e misturas de solventes usados na extracção do POCIS- Fármacos foram: metanol, diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1), metanol:diclorometano:tolueno (5:1:1) e diclorometano.

Na célula cada uma destas membranas POCIS foi misturada, com o auxílio de um almofariz, com terra de diatomáceas (8 g). As duas constituições deste amostrador podem-se distinguir uma da outra pelo simples facto de no POCIS-Pesticida este apresentar uma cor semelhante à cor do café enquanto que no caso do POCIS- Fármacos este apresenta um tom mais amarelado, como se pode verificar pela figura 3.8.



Figura 3.8- Amostrador POCIS-Pesticida (lado direito) e Amostrador POCIS-Fármaco na terra de diatomáceas antes da colocação na célula de extracção, do sistema ASE.

Experimental

Os extractos orgânicos obtidos foram purificados posteriormente numa coluna constituída por 5 g de sílica gel, 5 g de alumina e 5 g de sulfato de sódio anidro, de forma a retirar alguns interferentes presentes nos amostradores passivos. O caso mais crítico é o SPMD devido à presença da trioleína, um ácido gordo.

A eluição de cada extracto foi efectuada com os solventes e misturas de solventes usados no processo de extracção pelo sistema ASE.

Na figura 3.9 é possível ver a utilização destas colunas de purificação, para os amostradores passivos, no laboratório.



Figura 3.9- Colunas de purificação para os amostradores passivos.

Após purificação foi posteriormente retirado 1 mL, 5 mL e 10 mL do extracto orgânico, o qual foi submetido a um processo de concentração no turbovap (pressão 0,2 bar e temperatura de 35°C). Durante este processo foi adicionado diclorometano (2 mL) para permitir a troca de solventes para a análise no GC/MS. Os extractos obtidos foram posteriormente analisados por GC/MS, no modo SIM, para a análise do grupo pesticidas em estudo (ponto 3.3.1.1).

Para além dos ensaios de simulação no sistema ASE foram também efectuadas extracções do amostrador SPMD e POCIS-Pesticida pelo método clássico, indicado pelo fornecedor. O método consiste numa extracção usando uma grande quantidade de solvente nomeadamente, o uso de 2 × 300 mL de ciclohexano para o amostrador SPMD e de 2 × 25 mL de metanol para o amostrador POCIS-Pesticida.

3.3.3. Utilização de amostradores passivos

Analisaram-se cerca de 5 amostradores passivos, nomeadamente os amostradores SPMD (em duplicado), POCIS – Pesticida (em duplicado) e POCIS-Fármaco recolhidos entre os meses de 20 de Janeiro a 3 de Fevereiro de 2017 no Reservatório dos Olivais, em Lisboa, sem incluir as duas amostragens pontuais de água do mesmo local. A imagem seguinte demonstra o início da colocação dos amostradores no terreno.



Figura 3.10- Colocação dos Amostradores no Reservatório dos Olivais.

Analisaram-se também 20 amostradores passivos que foram colocados em áreas de interesse para a EPAL, durante o período de 2 semanas (4 de Julho a 18 de Julho de 2017), nomeadamente a Barragem e ETA do Cabril e a Barragem e ETA de Santa Águeda. Em simultâneo foram também recolhidas amostras pontuais de água nos mesmos pontos de amostragem.

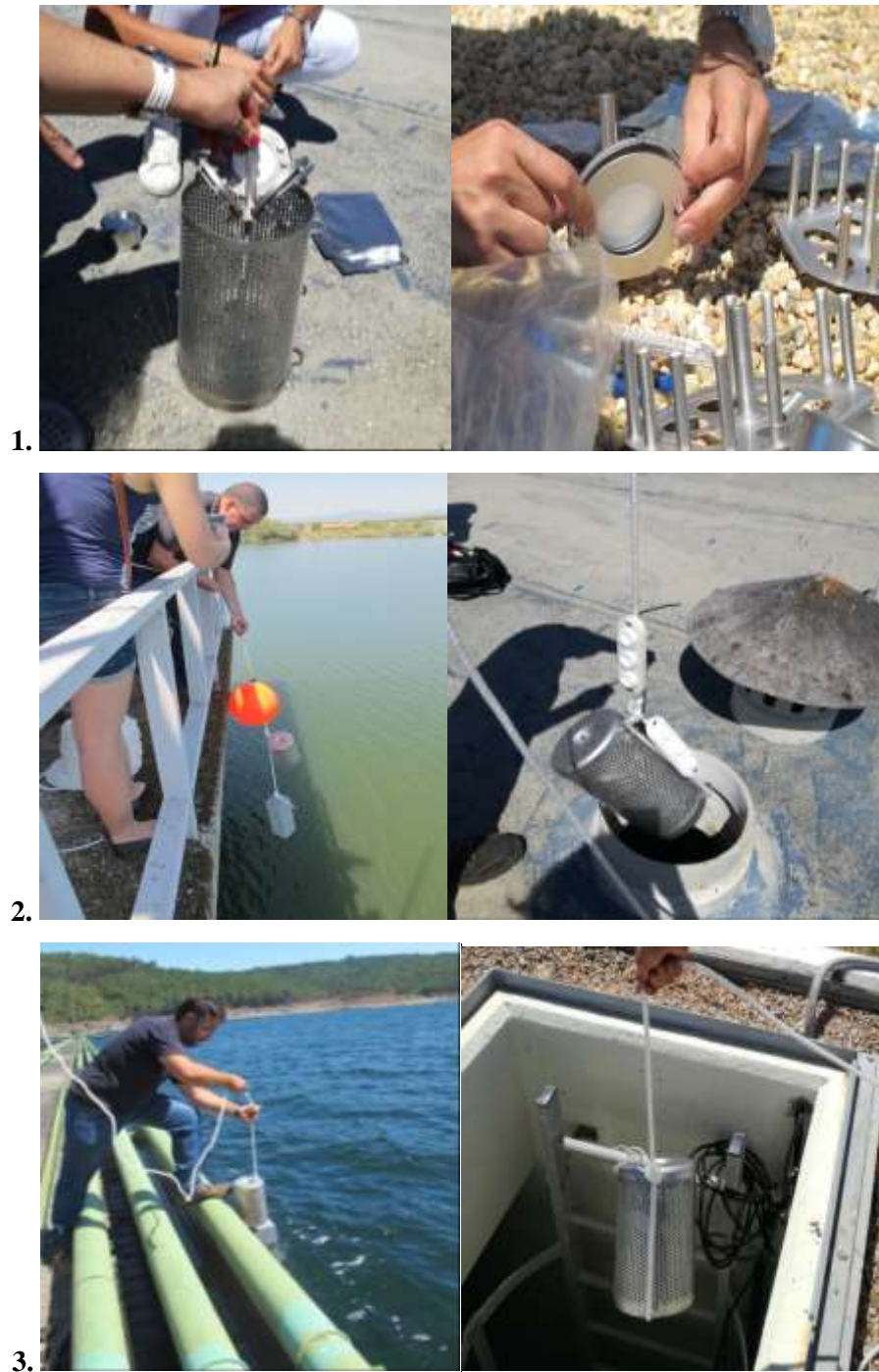


Figura 3.11- A primeira seqüência de fotos demonstra a preparação dos amostradores para serem colocados no terreno; a segunda e terceira representam a colocação dos Amostradores na Barragem e ETA de Santa Águeda e Cabril, respectivamente.

O local de recolha quer de amostras, quer de amostradores passivos encontram-se indicados na tabela 3.12.

Tabela 3.12- Local de recolha de amostras de água e da colocação dos Amostradores passivos.

Tipo de água	Origem	Ponto de colheita
Bruta	Captação superficial	Barragem de Santa Águeda
		Barragem do Cabril
Tratada	Captação superficial	Reservatório dos Olivais-Lisboa
		ETA de Santa Águeda-Castelo Branco
		ETA do Cabril- Santarém

Para além da colocação dos amostradores no terreno, foram também retiradas amostras de água pelo método tradicional, nomeadamente em frascos de amostragem. Este tipo de amostragem pontual foi realizada em todos os locais de colocação dos amostradores, sendo que as amostras foram analisadas tendo em conta os métodos já praticados nas análises de rotina da EPAL. A amostragem pontual teve como finalidade a comparação dos resultados obtidos pelos amostradores, com os resultados obtidos pelos métodos já implementados na EPAL para a análise de compostos orgânicos em águas.

3.3.3.1. Pesticidas

Posteriormente, após as validações efectuadas em condições controladas no laboratório, os amostradores passivos foram colocados em áreas de interesse para a EPAL, nomeadamente no Reservatório dos Olivais, ETA e Barragem de Santa Águeda e ETA e Barragem Cabril (ver tópico 6.4. Amostras).

No Reservatório dos Olivais o período de exposição dos amostradores passivos foi variando ao longo do tempo, assim sendo o período mínimo de exposição foi de 7 dias e o máximo de 45 dias. Por outro lado, na ETA e barragem de Santa Águeda e na ETA e barragem Cabril, os amostradores passivos foram expostos a um período de 14 dias.

Os amostradores passivos após serem retirados do local de amostragem, devem ser armazenados no frio a -4 °C até se proceder à análise.

O processo de extracção do SPMD pelo sistema ASE foi realizado a uma temperatura de 70 °C, com n-hexano e acetona (5:1). Para o POCIS (Pesticidas e Fármaco) a extracção já foi realizada à temperatura ambiente com uma mistura de diclorometano, tolueno e metanol (5.1:1), com fluxo de 1 mL/min.

Os extractos orgânicos foram purificados numa coluna contendo 5 g de sílica gel, 5 g de alumina e 5 g de sulfato de sódio anidro. A eluição foi efectuada com uma mistura de n-hexano e acetona (5:1), no caso do SPMD e com uma mistura de diclorometano, tolueno e metanol (5:1:1), no caso dos dois POCIS.

Após a purificação, os extractos foram concentrados a uma pressão de azoto de 0,2 bar e à temperatura de 28 °C.

Os extractos obtidos foram transferidos para um vial de cor âmbar e analisados por GC/MS em modo SIM para a pesquisa de pesticidas em estudo.

É de salientar que a temperatura utilizada neste processo de concentração não é a mesma que foi utilizada no da optimização dos amostradores, pois estes extractos irão também ser analisados pelo método GC/MS, em modo *full scan*.

3.3.3.2. Outros Compostos Orgânicos

Os procedimentos usados para a monitorização de compostos desconhecidos em amostras reais, usando amostradores passivos são idênticas aos descritos anteriormente (ponto 3.3.1.2).

No entanto para a análise dos extractos por GC/MS, em modo *full scan* para a pesquisa de compostos desconhecidos é necessária a adição de 50 µL da solução padrão de injeção e 100 µL da solução de padrões internos deuterados aos 0,5 mL do extracto orgânico final.

3.3.3.3. Compostos Orgânicos Voláteis

A monitorização de compostos orgânicos voláteis foi efectuada usando apenas o amostrador SPMD. Após a captação dos analitos uma porção do amostrador foi submetido à análise por SPME-GC/MS em modo de *full scan*, para a pesquisa de VOCs que tenham ficado retidos no amostrador SPMD.

Em paralelo é necessário colocar uma porção de um amostrador SPMD novo (ensaio em branco) para avaliar a presença de interferentes provenientes da composição química do amostrador SPMD. Entre os vials contendo amostras do amostrador SPMD também é necessário colocar vials contendo água ultra-pura, para eliminar uma possível contaminação cruzada entre análises.

➤ Estudo de sensibilidade do SPME-GC/MS em modo *full scan*

Inicialmente efectuou-se a análise de uma amostra de água da torneira (água de consumo), com o método utilizado em rotina no laboratório da EPAL, nomeadamente por GC-ECD associada à técnica de *Headspace*, para análise de triahalometanos e outros haletos de alquilo.

Posteriormente, usou-se a mesma amostra de água, retirada da torneira do laboratório (8 mL), e procedeu-se à análise por SPME-GC/MS, em modo *full scan*, para confirmar a identificação dos compostos voláteis existentes na amostra e verificar a sensibilidade do SPME-GC-MS.

Em seguida, procedeu-se apenas à análise da amostra de água de consumo, mas com um volume superior (15 mL), no mesmo equipamento, sob as condições dos testes anteriores. (ponto 3.3.1.3.), para testar a sensibilidade deste método de ensaio.

➤ Ensaio de simulação do amostrador passivo SPMD

Neste ensaio de simulação, em laboratório, o amostrador passivo SPMD foi inserido numa tina com 4 L de água da torneira, em que a água permaneceu sob agitação constante durante aproximadamente 16 horas. No fim deste tempo retirou-se o amostrador, cortou-se uma amostra do mesmo (6 cm) e colocou-se num vial de 20 mL para análise pelo método SPME-GC/MS, em modo *full scan*, para a pesquisa de compostos orgânicos voláteis. Em paralelo

cortou-se também uma amostra de um outro amostrador SPMD (6 cm), para servir de base para pesquisar os possíveis interferentes provenientes do próprio amostrador.

➤ Monitorização de compostos orgânicos voláteis em amostras reais usando o amostrador passivo SPMD

O amostrador SPMD foi colocado no reservatório de água potável existente no Reservatório dos Olivais durante o período de 2 semanas (20 de Janeiro a 3 de Fevereiro de 2017)

Posteriormente foi também colocado na ETA e Barragem de Santa Águeda e na ETA e Barragem do Cabril durante 2 semanas (4 de Julho a 18 de Julho). Após o período de amostragem, uma pequena porção do amostrador foi colocado num vial de 20 mL e analisado por SPME-GC/MS para a pesquisa de compostos orgânicos voláteis.

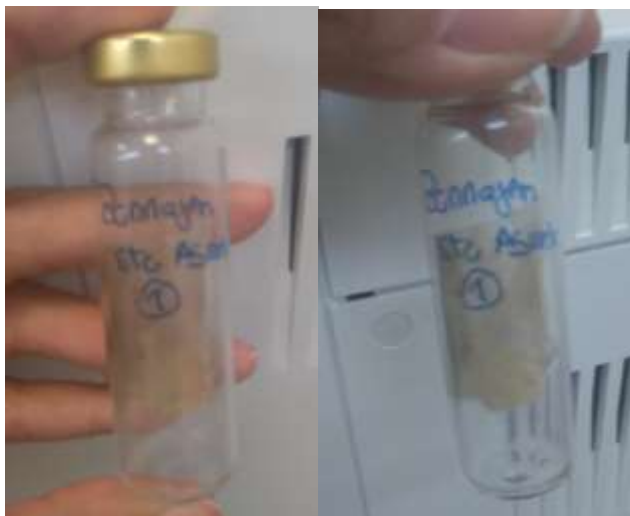


Figura 3.12- Amostrador passivo SPMD dentro dos vials para a análise de compostos orgânicos voláteis.

3.3.4. Amostragem Pontual de água

A amostragem pontual de amostras de água foi realizada recorrendo a frascos de amostragem e ocorreu em todos os locais de colocação dos amostradores, sendo que as amostras foram analisadas tendo em conta os métodos já praticados nas análises de rotina da EPAL. A amostragem pontual teve como finalidade a comparação dos resultados obtidos pelos amostradores, com os resultados obtidos pelos métodos já implementados na EPAL para a análise de compostos orgânicos em águas.

3.3.4.1. Pesticidas

Em simultâneo com a análise de amostradores passivos foram analisadas amostras de água, colhidas pontualmente, nos mesmos pontos de amostragem onde foram colocados os amostradores passivos. As amostras de água foram colhidas no início e final da colocação dos amostradores passivos no terreno.

Este método é aplicado na análise de pesticidas em águas de abastecimento, águas superficiais e águas subterrâneas. O método tem como base a determinação de 18 pesticidas e 1 metabolito de um pesticida organoclorado por cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC/MS), após o processo de preparação da amostra por extracção em fase sólida (SPE).

Assim sendo, a amostra é extraída por SPE, utilizando cartuchos *Waters OASIS HLB*, seguindo-se um passo de concentração do extracto antes de se proceder à análise cromatográfica. Para a separação e determinação dos pesticidas utiliza-se a cromatografia gasosa em colunas apolares e detecção por espectrometria de massa no modo de Monitorização Seleccionada de Iões (SIM).

A determinação da concentração dos pesticidas é efectuada através de curvas de calibração. Os compostos são identificados com base no tempo de retenção e na razão da confirmação dos valores de m/z característicos de cada composto.

➤ Preparação de Amostras- SPE

A preparação das amostras deve ser efectuada num período de 7 dias após a colheita e a sua análise deve ser efectuada num período de 40 dias após a extracção. A extracção das amostras ocorre por SPE, colocando-se o cartucho *Waters OASIS HLB* (6 mL, 200 mg) e o

frasco com a amostra no sistema SPE, procedendo depois à activação do programa de extracção que executa as seguintes tarefas:

1. Activação do cartucho: 6 mL diclorometano + 6 mL de metanol + 3 mL de água ultra pura a 10 mL/min
2. Passagem da amostra: 500 mL de amostra a 30 mL/min
3. Lavagem do Cartucho: 4 mL de água ultrapura a 10 mL/min
4. Secagem do Cartucho: 60 min com corrente de azoto
5. Eluição: 4 + 2 + 2 mL diclorometano

O extracto final é concentrado num sistema de evaporação com corrente de azoto (Turbovap), a 0,2 bar e a uma temperatura do banho de água de aproximadamente 35 °C, até cerca de 0,3 mL. Adiciona-se 2 mL de acetona e deixa-se concentrar até um volume inferior a 0,5 mL. Ajusta-se o volume do extracto a 0,5 mL com acetona e transfere-se o extracto para um vial, o qual deve ser armazenado entre 2 e 8 °C até à análise cromatográfica, caso não seja possível a análise imediata.

As condições cromatográficas e a preparação da sequência são idênticas às usadas na análise de pesticidas por GC/MS, no modo SIM (ponto 3.3.1.1.).



Figura 3.13- Equipamento SPE.

3.3.4.2. Outros Compostos Orgânicos

As amostras de água a analisar foram submetidas a uma extracção líquido-líquido com diclorometano e o extracto orgânico obtido foi concentrado por evaporação, em corrente de azoto. Posteriormente, foi adicionada uma mistura de padrões internos deuterados aos extractos orgânicos. Todas as amostras devem ser refrigeradas na ausência da luz a 4 ± 2 °C desde a colheita até à fase de preparação da amostra.

Após a adição da mistura de padrões internos deuterados ao extracto orgânico, estes são analisados por GC/MS, usando uma coluna de característica apolar para separação dos compostos existentes. O espectrómetro de massa é usado em modo de aquisição *full scan*, com ionização por impacto electrónico (EI). Quando possível cada composto orgânico detectado é identificado tendo como referência o seu tempo de retenção e a comparação do seu espectro de massas com o espectro de massas da biblioteca de espectros e/ou o espectro de massas de um padrão desse composto analisado previamente nas mesmas condições analíticas.

Em situações especiais, o espectrómetro de massa pode ser usado em modo SIM ou usando a extracção de iões, quando há uma suspeita sobre o composto que se pretende garantir a identificação, quando se conhece previamente o composto a identificar numa amostra ou quando o composto a identificar está coeluído com algum padrão interno deuterado.

A quantificação é efectuada por comparação com as respostas obtidas para os padrões internos deuterados. Como se trata de um método semi-quantitativo, as concentrações das substâncias orgânicas detectadas são concentrações estimadas.

➤ Preparação de Amostras- Extracção líquido-líquido

Este método aplica-se na identificação e quantificação de compostos orgânicos desconhecidos na água de consumo humano, em águas superficiais e em águas subterrâneas.

Todas as amostras devem ser refrigeradas na ausência da luz a 4 ± 2 °C desde a colheita até à fase de preparação da amostra.

A preparação das amostras (extracção líquido-líquido) deve ser efectuada num período máximo de 2 dias (48 horas) após a colheita e a sua análise deve ser efectuada num período máximo de 10 dias após a extracção.

Para se proceder à análise transfere-se 500 mL da amostra para um balão volumétrico de 500 mL e adiciona-se 100 µL da solução padrão de fortificação dos padrões internos deuterados, usando um pipetador automático para que a ponta da seringa mergulhe na água (agita-se suavemente para homogeneizar). Posteriormente transfere-se a amostra para uma ampola de extracção de 2 L.

Verifica-se o pH da amostra e ajusta-se o pH a 2, se necessário, por adição da solução de ácido sulfúrico (aproximadamente 3 mL da solução de ácido sulfúrico).

Adiciona-se 50 mL de diclorometano e agita-se a amostra durante 3 minutos no agitador mecânico. Deixa-se repousar para que ocorra separação completa das fases e recolhe-se o extracto orgânico para um tubo de concentração de 200 mL do Turbovap.

Repete-se o processo de extracção com mais 50 mL de diclorometano e recolhe-se novamente o extracto orgânico para o tubo, onde já se encontra a anterior alíquota.

Posteriormente, altera-se o pH da amostra para pH 10, adicionando aproximadamente 6 mL da solução de hidróxido de sódio. Repete-se o processo de extracção com mais 2x50 mL de diclorometano e juntam-se os extractos orgânicos.

Por fim passa-se o extracto orgânico pelo funil de vidro com lã de vidro e sulfato de sódio, recolhendo num tubo de concentração de 200 mL do Turbovap.

O extracto final é concentrado no Turbovap, a cerca de 0,2 bar e a uma temperatura do banho de aproximadamente 28 °C até cerca de 0,5 mL ou até 0,3 mL. Posteriormente adiciona-se 50 µL da solução padrão de fortificação de injecção do d10-1-metilnaftaleno ao extracto e perfaz-se o volume até 0,5 mL com diclorometano e transfere-se o extracto para um vial. Deve-se proceder ainda à realização de um ensaio em branco.

Caso a análise não seja logo efectuada deve-se armazenar o extracto num vial de cor âmbar a cerca de -18 °C, por um período máximo de 10 dias.



Figura 3.14- Agitador mecânico e ampolas de extracção de 2L.

Experimental

- Ensaio em Branco

Efectua-se ainda em simultâneo um ensaio em branco para cada série de amostras extraídas. Para este ensaio usa-se cerca de 500 mL de água ultrapura ou água mineral (por exemplo, água Vitalis), e procede-se à mesma extracção descrita anteriormente.

- Solução de ácido sulfúrico, H₂SO₄ (0,5 mol/L)

Adiciona-se lentamente 14,0 mL de ácido sulfúrico a aproximadamente 300 mL de água ultrapura e perfaz-se o volume de um balão volumétrico de 500 mL com água. Esta solução deve ser preparada anualmente.

- Solução de hidróxido de sódio, NaOH (0,5 mol/L)

Dissolve-se 20,0 g de hidróxido de sódio em água até perfazer o volume de um balão volumétrico de 1 L com água ultrapura. Esta solução deve ser preparada de duas em duas semanas.

- Solução de ácido clorídrico, HCl (6 mol/L)

Adiciona-se lentamente 5L de ácido clorídrico concentrado a 5 L de água desmineralizada. Esta solução deve ser preparada de seis em seis meses.

4. Resultados e Discussão

4.1 Optimização do método de preparação de amostra: sistema ASE

Para a optimização do método de extracção de amostradores passivos pelo sistema ASE foram tidos em conta diversos factores, nomeadamente a temperatura de extracção, os solventes, ou misturas de solventes a serem usados, tendo em conta as características de cada amostrador e os compostos que estes conseguiam captar.

4.1.1. Pesticidas em terra de Diatomáceas

A optimização das condições de operação do sistema ASE foi efectuada previamente através de ensaios de recuperação em terra de diatomáceas com uma solução de 19 pesticidas de características apolares e de polaridade intermédia. Os pesticidas em estudo encontram referidos na preparação de soluções de pesticidas (ponto 3.3.1.1.). As condições operativas optimizadas no sistema ASE foram: os solventes, a temperatura e modo de extracção.

O estudo do processo de extracção envolveu o uso de alguns solventes já utilizados em rotina no laboratório, nomeadamente, metanol, diclorometano, hexano e ciclohexano, e ainda de diversas misturas de solventes (ponto 3.3.2.1.). Cada solvente de extracção usado foi testado a duas temperaturas: 70 °C e 100 °C. Apenas foram testadas estas duas temperaturas devido às características da membrana SPMD já que os analitos captados se encontram no interior desta, sendo necessária uma temperatura elevada para se conseguir proceder à sua extracção.

Em seguida, encontram-se diversos gráficos com as percentagens de recuperação de cada extracção efectuada no ASE para os pesticidas em estudo.

O gráfico 4.1 indica a eficiência da extracção dos pesticidas no sistema ASE usando metanol como solvente de extracção a duas temperaturas diferentes.

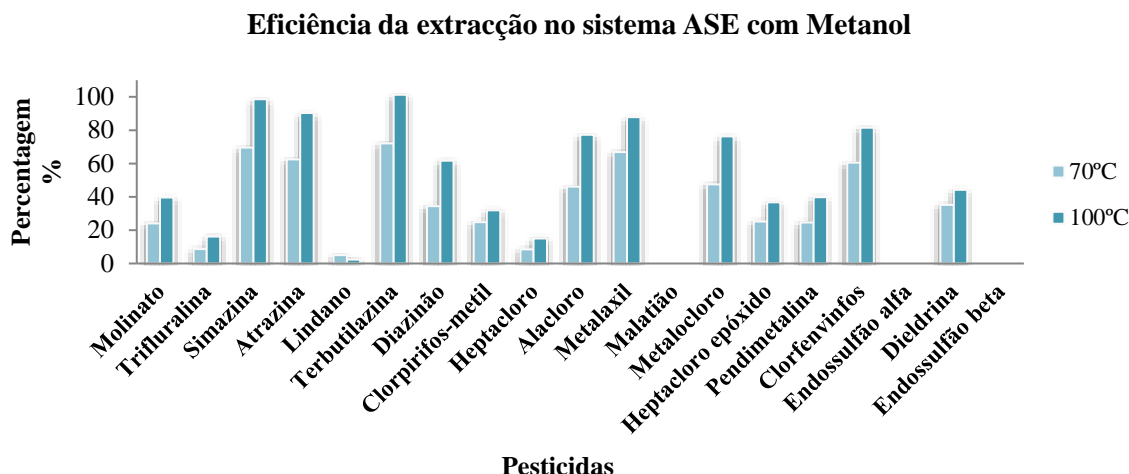


Gráfico 4.1- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com metanol, à temperatura de 70°C e 100°C.

No gráfico 4.1 podemos comparar a capacidade de recuperação de cada pesticida, para o metanol, mas a diferentes temperaturas. Verifica-se que a percentagem de recuperação é superior para temperaturas mais elevadas, nomeadamente para os 100 °C. Verifica-se ainda que o metanol não remove, ou tem percentagem de recuperação baixa, para os compostos como o Endossulfão alfa e beta, o Lindano, o Heptacloro e o Clorpirifos-metil, ou seja, para os compostos que tenham na sua constituição muitos átomos de cloro. A percentagem de recuperação varia entre os 16% e os 99%, para os pesticidas Trifluralina e Terbutilazina, respectivamente. Os pesticidas que apresentam melhor percentagem de recuperação, em geral, são os pesticidas triazínicos. Assim sendo o valor médio de recuperação dos pesticidas para a melhor condição, nomeadamente a temperatura de 100 °C, foi de 47% e a variabilidade dos dados corresponde a aproximadamente 36%.

O gráfico 4.2 é referente à eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE usando hexano como solvente de extração a duas temperaturas diferentes.

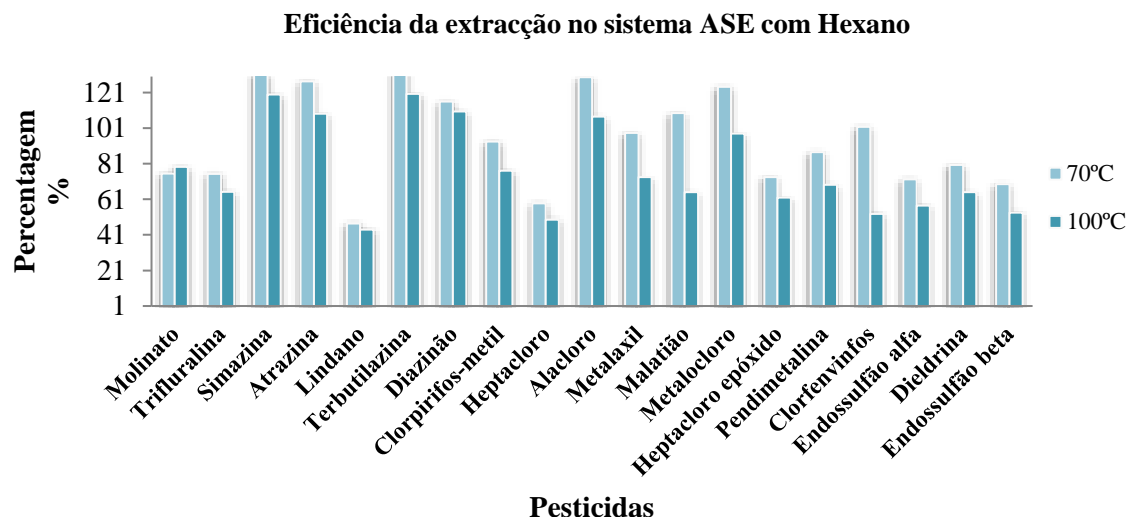


Gráfico 4.2- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com hexano, à temperatura de 70°C e 100°C.

O gráfico 4.2 indica a eficiência de extração dos pesticidas pelo sistema ASE, com hexano, à temperatura de 70 °C e 100 °C.

O uso do hexano como solvente permite uma melhor capacidade de extração para toda a gama de pesticidas em estudo, pois trata-se de um solvente mais apolar. Alguns pesticidas apresentam percentagens de recuperação superior a 100%, provavelmente devido à incerteza de medição do método de ensaio GC/MS.

Verificou-se ainda que se obtinha uma melhor eficiência de extração à temperatura de 70 °C quando comparado com a temperatura de 100 °C.

Relativamente à temperatura de 70 °C é possível verificar-se que o Lindano é o pesticida que apresenta menor percentagem de recuperação, na ordem dos 50%, em oposição à Terbutilazina que possui uma percentagem de recuperação de aproximadamente 130%. O valor médio de recuperação para os pesticidas em estudo, em geral, é bom, rondando os 97%, com uma variabilidade dos resultados na ordem dos 30%.

Tendo em conta os resultados obtidos decidiu-se proceder a uma extração com um solvente menos apolar comparativamente ao hexano, como é o caso do ciclohexano para se proceder à extração dos pesticidas em estudo.

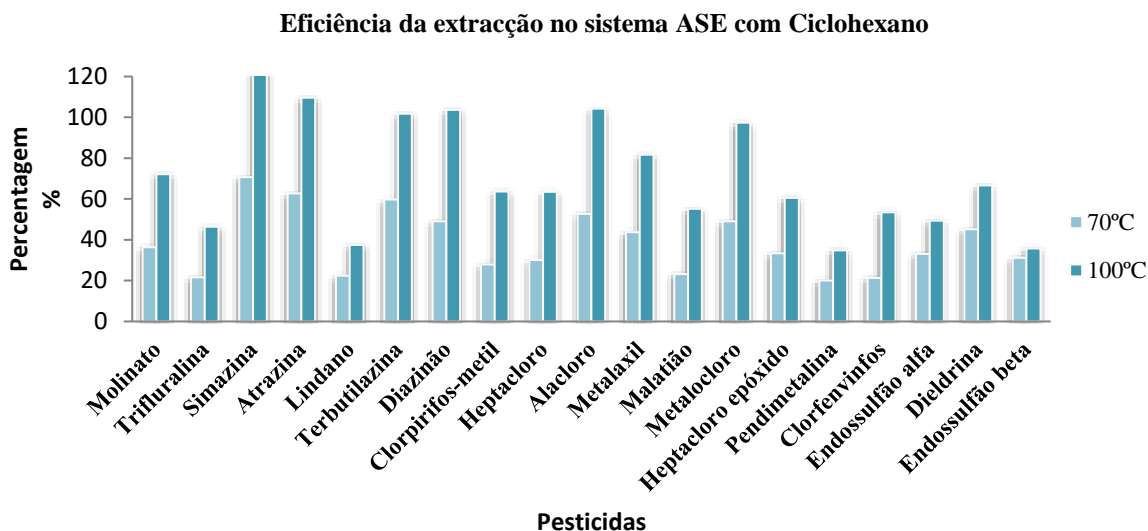


Gráfico 4.3- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com ciclohexano, à temperatura de 70°C e 100°C.

O gráfico 4.3 indica que, ao contrário do hexano, o ciclohexano apresenta uma melhor eficiência de extração para a temperatura de 100 °C. No entanto, a percentagem de recuperação de cada pesticida é inferior às obtidas com o hexano.

Para a temperatura de 100 °C verifica-se que a percentagem de recuperação ocorreu entre 36% e 125% para os pesticidas Endossulfão beta e a Simazina, respectivamente. O valor médio da percentagem de recuperação foi de 72% e a variabilidade dos resultados foi de 28%.

Tendo em conta a polaridade dos solventes usados anteriormente, foi realizada ainda uma extração com o Tolueno, de modo a avaliar a eficiência de extração com solventes de características aromáticas.

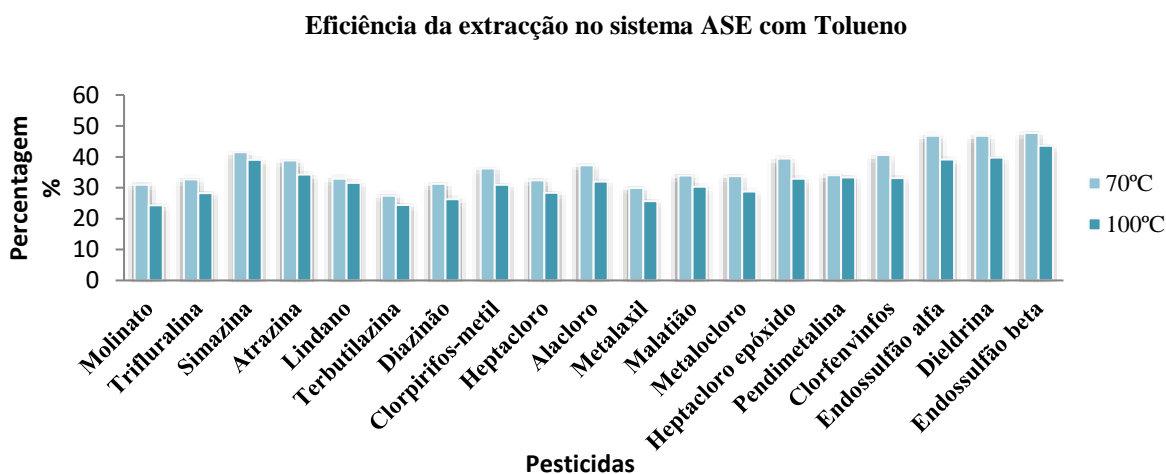


Gráfico 4.4- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com tolueno, à temperatura de 70°C e 100°C.

O gráfico 4.4 indica que o Tolueno apresenta uma recuperação mais uniforme para o grupo de pesticidas em estudo. A temperatura de 70 °C apresentou uma melhor eficiência de extracção para este solvente. A percentagem média de recuperação para a temperatura de 70 °C foi de 67%, tendo uma variabilidade de resultados de 6% para o grupo de pesticidas em estudo.

O diclorometano é um dos solventes usados na extracção deste grupo de pesticidas por SPE em amostras de água, método usado em rotina no laboratório da EPAL. Por este motivo foi também um dos solventes testados para a extracção dos pesticidas em estudo.

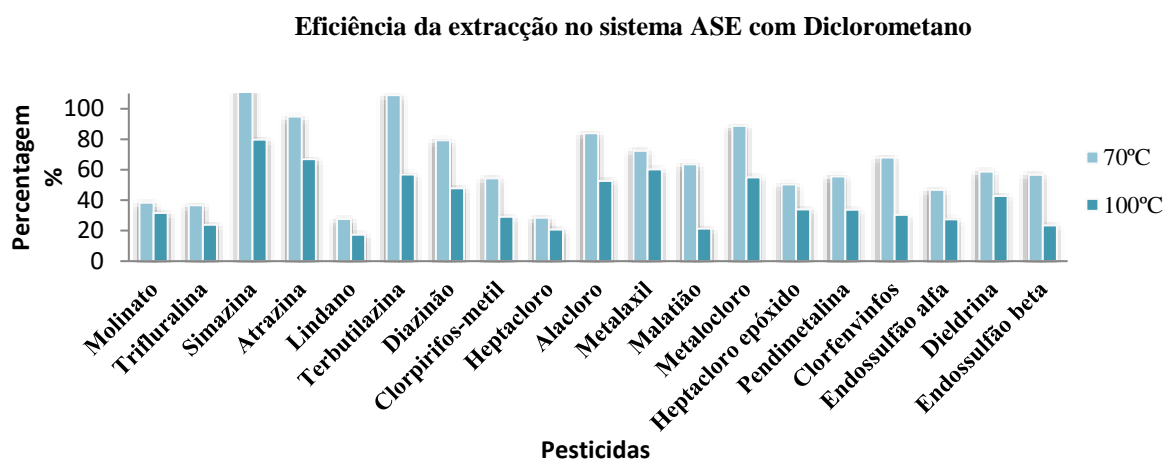


Gráfico 4.5- Eficiência da extracção dos pesticidas no sistema ASE, com diclorometano, à temperatura de 70 °C e 100 °C.

O gráfico 4.5 indica a eficiência de extracção dos pesticidas pelo sistema ASE, com diclorometano, à temperatura de 70 °C e 100 °C

No sistema ASE verificou-se que as percentagens de recuperação são elevadas apenas para alguns pesticidas, nomeadamente os pesticidas triazínicos. Verificou-se ainda uma melhor eficiência de extracção à temperatura de 70 °C. Relativamente a esta temperatura óptima é ainda possível observa-se que o pesticida que apresenta menor percentagem de recuperação é o Lindano, com um valor de 28 % e o que apresenta melhor percentagem de recuperação é a Simazina com uma percentagem de 115%. É de salientar ainda que para esta temperatura o valor médio de recuperação foi de 65 %, com uma variabilidade de 25%.

De forma a tentar melhorar as recuperações anteriormente descritas, para os pesticidas em estudo procedeu-se ainda a extracções com misturas de solventes.

O uso de uma mistura de solventes com metanol e diclorometano permitiria a extracção de compostos polares e de polaridade intermédia. No caso do diclorometano favoreceria a extracção de compostos organoclorados, como é o caso da maioria dos pesticidas em estudo. A

adição de um terceiro de características apolares teria como objectivo a remoção de compostos apolares.

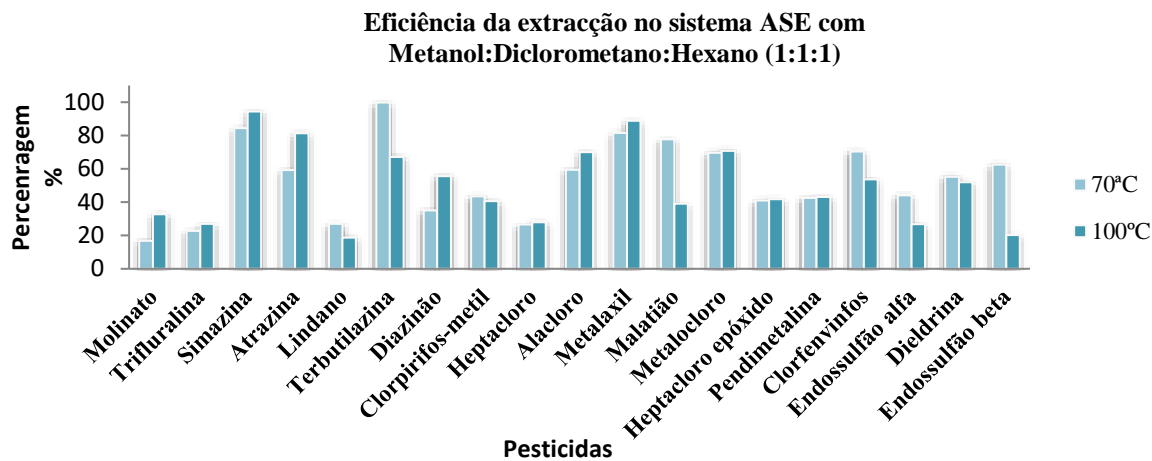


Gráfico 4.6- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes metanol:diclorometano:hexano (1:1:1), à temperatura de 70°C e 100°C.

O gráfico 4.6 indica que na prática a mistura ternária, com metanol, diclorometano e hexano, não favoreceu a extração dos pesticidas em estudo. Obteve-se uma melhor eficiência de extração, em geral, à temperatura de 70 °C. O intervalo de recuperação para os 70 °C foi de 17 % a 100% para os pesticidas Molinato e Terbutilazina, respectivamente. Relativamente a esta temperatura ainda é possível verificar-se um valor médio de recuperação de 54% e uma variabilidade de 23%.

Apesar de a temperatura de 70 °C ser a mais eficiente, a temperatura de 100 °C não apresenta valores muito distantes desta, ou seja, apresenta um valor médio de recuperação de 50% e uma variabilidade de 23%. Assim sendo as diferenças entre as duas temperaturas estudadas são mínimas.

Tendo em conta os resultados obtidos anteriormente, resolveu-se proceder a uma mistura ternária semelhante, com a diferença de substituir o hexano por ciclohexano.

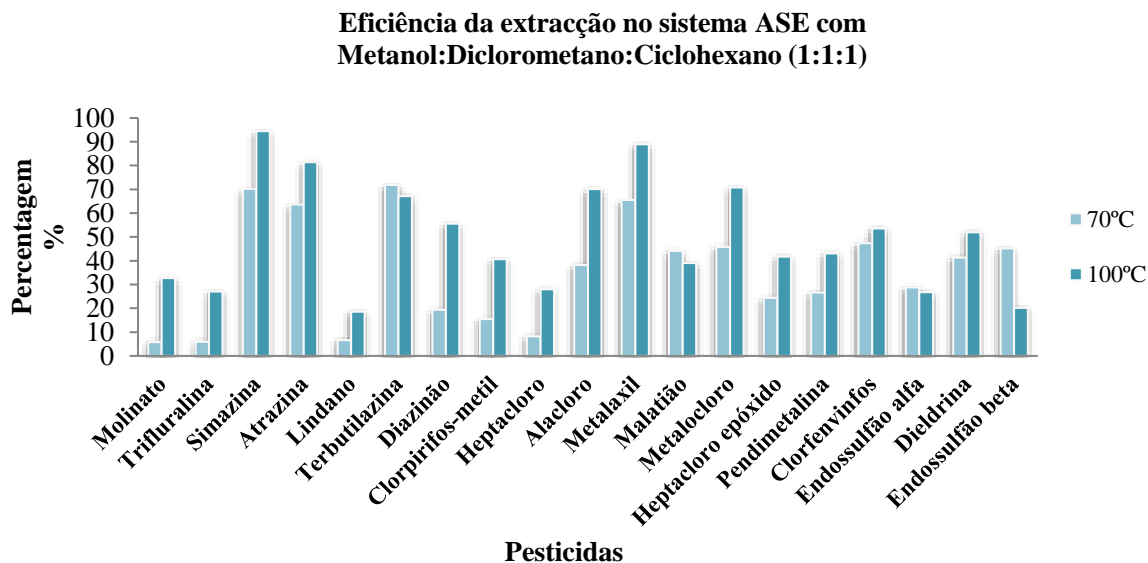


Gráfico 4.7- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes metanol:diclorometano:ciclohexano (1:1:1), à temperatura de 70°C e 100°C.

No gráfico 4.7 é possível verificar-se que quando se usa ciclohexano em vez de hexano na mistura ternária de solventes, não ocorre um aumento significativo da eficiência de extração dos pesticidas em estudo. No entanto, com esta mistura e à temperatura de 100 °C a percentagem de recuperação variou entre os 19% e os 95% para os pesticidas Lindano e Simazina, respectivamente. O valor médio da percentagem de recuperação foi de 50%, com uma variabilidade de 23%.

No caso do gráfico 4.8 efectou-se uma extração usando uma mistura ternária semelhante, em que o ciclohexano foi substituído por tolueno. O solvente foi escolhido tendo em conta as extrações individuais realizadas anteriormente.

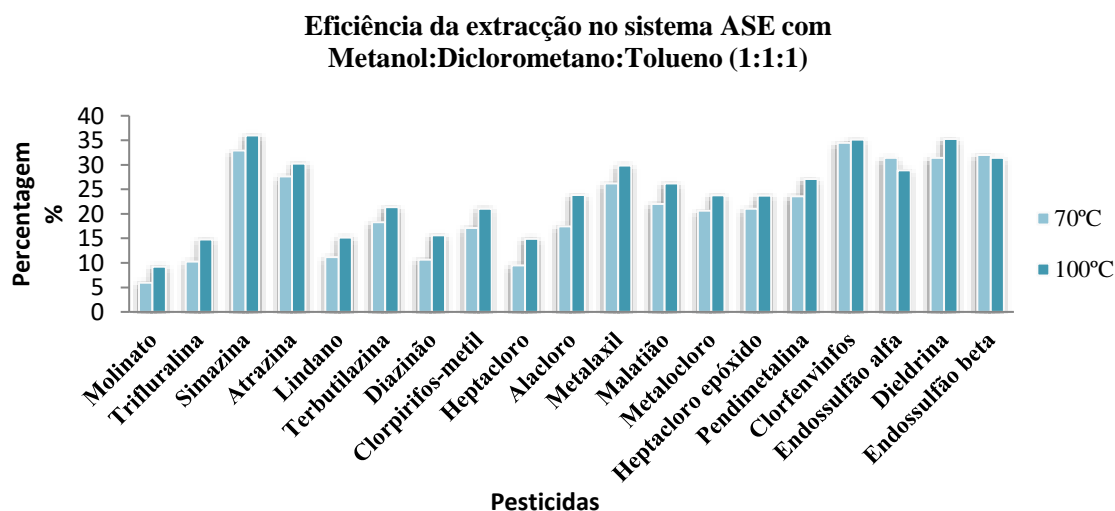


Gráfico 4.8- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes metanol:diclorometano:tolueno (1:1:1), à temperatura de 70°C e 100°C

No gráfico 4.8 é possível observar-se que esta mistura ternária foi a que obteve a pior eficiência de extracção dos pesticidas em estudo. Para a condição mais favorável de 100 °C, a percentagem de recuperação ocorreu entre 9% e os 36% para os pesticidas Molinato e Simazina, respectivamente. O valor médio foi de 24% em termos de percentagem de recuperação e uma variabilidade de 8%. Esta mistura ternária foi a que apresentou uma percentagem de recuperação mais uniforme para os pesticidas em estudo, no entanto também a mais baixa.

Face aos resultados anteriores decidiu-se ainda proceder a uma extracção com uma mistura binária de solventes.

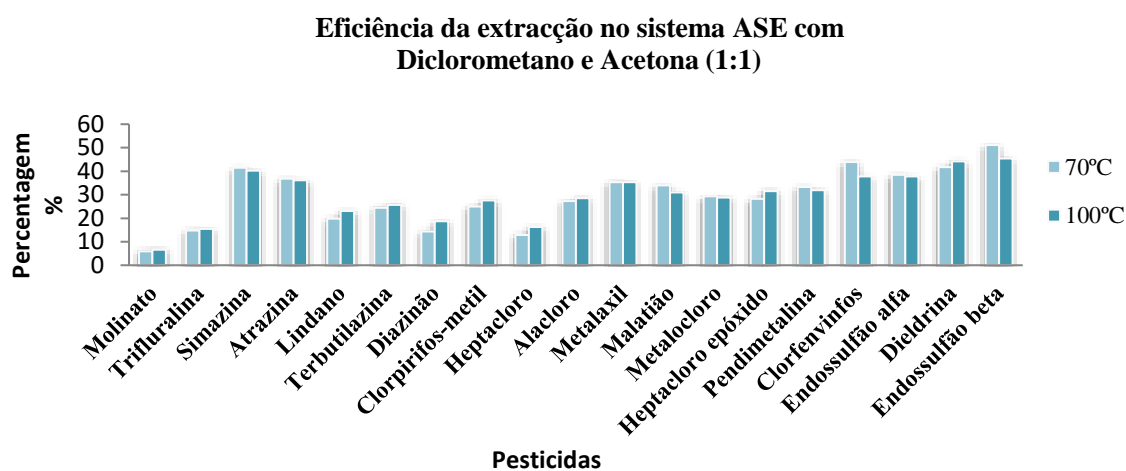


Gráfico 4.9- Eficiência da extracção dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes diclorometano e acetona (1:1), à temperatura de 70°C e 100°C.

O gráfico 4.9 indica que, para a mistura binária diclorometano e acetona (1:1) não houve uma grande diferença de recuperação entre a temperatura de 70 °C e de 100 °C, sendo as recuperações, em geral, inferiores a 50% para esta mistura de solventes. Posto isto, o pesticida com menor percentagem de recuperação foi o Molinato, com uma recuperação de 7% e o pesticida com maior percentagem de recuperação foi o Endossulfão beta com 45%. O valor médio de recuperação para a temperatura de 70 °C e a de 100° foi de 30% e de 29%, respectivamente. No que respeita à variabilidade de resultados foi de 10% para temperatura de 70 °C e de 12 % para a temperatura de 100 °C.

A acetona foi usada neste processo de extracção, pois é um dos solventes usados na preparação das soluções intermédias de pesticidas.

No entanto, no sistema ASE não é aconselhável o uso da acetona como solvente individual de extracção devido à possibilidade de um aumento do número de interferentes na análise cromatográfica pelo facto de alguns acessórios do sistema ASE serem materiais de plástico (tubagem de ligação da célula de extracção ao frasco de recolha).

Em suma, a melhor condição de extracção para os 19 pesticidas em estudo, tendo em conta os solventes e mistura de solventes referidos foi o solvente hexano para a temperatura de 70 °C.

Tabela 4.1- Condições óptimas de extracção dos pesticidas em estudo, no sistema ASE.

Condições de extracção no sistema ASE	Tipo de célula (volume)	34 mL
	Modo de extracção	<i>Standard</i>
	Solvente de extracção	Hexano
	Temperatura do forno	70 °C
	Tempo estático	10 minutos
	Ciclos estáticos	4
	Volume de passagem de solvente pela célula	100%
	Tempo de purga	100 segundos
	Pressão	1500 psi

No entanto o presente trabalho encontra-se relacionado com amostradores passivos, e estes possuem características diferentes da terra de diatomáceas no que respeita a adsorção de compostos e à remoção destes pelo sistema ASE.

Assim sendo, e tendo em conta que os amostradores passivos em estudo, nomeadamente o SPMD e o POCIS, apresentam afinidades diferentes para os compostos orgânicos, em que o SPMD tem afinidade para compostos mais apolares e o POCIS para compostos polares, foram realizados novos estudos de extracção.

Os estudos realizados e descritos em seguida tiveram em conta a interacção descrita em artigos já existentes e publicados em revistas científicas para os amostradores passivos em estudo.

Desta forma existiam alguns artigos que referenciavam que os analitos captados pelo amostrador SPMD deveriam ser extraídos com uma mistura binária de solventes hexano e acetona. Wenzel et al, em 2004, propuseram a extracção de poluentes orgânicos persistentes (POPs) incluindo pesticidas organoclorados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), do amostrador SPMD, recorrendo ao sistema ASE. O método consistia na extracção dos analitos do amostrador SPMD recorrendo a uma mistura de solventes com hexano e acetona, à temperatura ambiente e à de 50 °C, fazendo referência ao método clássico de extracção (extracção sólido-líquido) que utiliza uma quantidade elevada de solvente (hexano). Estes autores realizaram diversos estudos em que variaram as proporções da mistura hexano e

acetona, concluindo que um aumento do teor de acetona na mistura de extracção contribuiu para uma diminuição da eficiência da extracção. No entanto, verificaram também que o aumento deste solvente na mistura de solventes de extracção permitia também uma redução do interferente principal deste amostrador SPMD (trioleína), no extracto. Em suma, concluíram que a extracção deveria ocorrer à temperatura de 50 °C e com a mistura de solvente hexano e acetona (90:10), pelo sistema ASE, sendo que um aumento da temperatura de extracção para os 60 °C contribuiu para o aumento da extracção de interferentes do interior da membrana.⁸⁹

O método 3545A da EPA propõe as condições ideais de extracção de compostos semivoláteis, pesticidas organofosforados e organoclorados, herbicidas e PCBs, de matrizes sólidas, através do sistema ASE, envolvendo o uso da mistura de solventes hexano e acetona.⁹⁰

Tendo em conta estas referências e os resultados obtidos anteriormente decidiu-se proceder a uma extracção no sistema ASE com a mesma mistura de solventes (hexano e acetona).

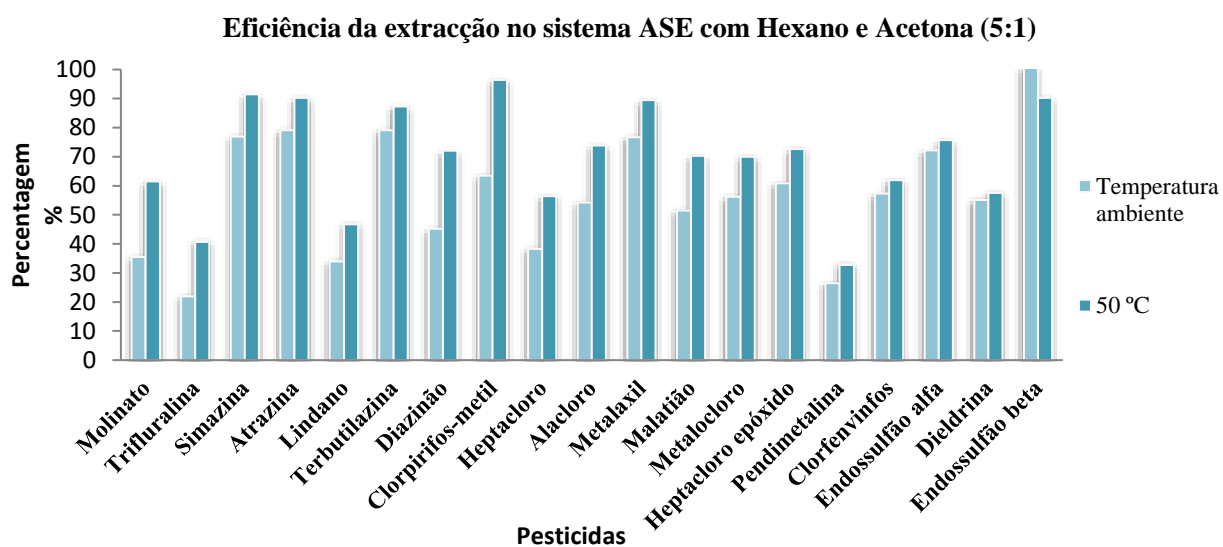


Gráfico 4.10- Eficiência da extracção dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes hexano e acetona (5:1), à temperatura ambiente e 50°C.

O gráfico 4.10 indica a eficiência de extracção dos pesticidas no sistema ASE usando a mistura de solventes hexano e acetona na proporção de 5:1 pois é a razão de mistura máxima que o sistema ASE permite realizar. Demonstra ainda que a melhor condição de extracção ocorre à temperatura de 50 °C.

Em comparação com o melhor resultado obtido pelos ensaios de recuperação anteriores, nomeadamente a extracção com o solvente hexano à temperatura de 70 °C, é observável que

este apresenta uma média de percentagens de recuperação de pesticidas ligeiramente inferiores à condição óptima obtida anteriormente.

Relativamente ainda ao gráfico 4.10, verifica-se que a acetona baixa um pouco a percentagem de extracção dos pesticidas, comparando com a extracção efectuada apenas com o hexano, no entanto a acetona será útil para a redução da percentagem de extracção da trioleína do interior da membrana, como já fora referido anteriormente pelo artigo citado. O intervalo da percentagem de recuperação varia entre os 61% e os 96% para os pesticidas Molinato e Clorpirifos-metil, respectivamente. O valor médio de extracção para a recuperação dos pesticidas foi de 70% e uma variabilidade de 18%. É possível observar-se que a percentagem de recuperação para os pesticidas em estudo, quando comparado com os resultados obtidos pela extracção com o solvente hexano a 70 °C, é relativamente menor. No entanto a recuperação é mais uniforme, pois apresenta um desvio padrão muito inferior ao anteriormente obtido.

Face a estes resultados laboratoriais e aos artigos científicos, sobre o amostrador passivo SPMD, referidos anteriormente, conclui-se que as condições óptimas de extracção em terra de diatomáceas são o uso da mistura de solventes: hexano e acetona (5:1), à temperatura de 50 °C. Estas condições foram testadas posteriormente em ensaios de simulação com o amostrador passivo SPMD, no laboratório.

Em relação aos amostradores POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco não se encontraram referências bibliográficas que descrevessem a extracção de poluentes com o sistema ASE. As únicas referências bibliográficas existentes apenas mencionam o uso da extracção sólido-líquido, com o uso de uma grande quantidade de solventes de extracção.

Alvarez et al, em 2004 efectuaram um estudo para contaminante orgânicos hidrofílicos em ambientes aquáticos usando o amostrador POCIS. Este estudo propôs uma metodologia de extracção, à temperatura ambiente, para o POCIS-Pesticida e o POCIS-Fármaco usando uma mistura de solventes metanol:tolueno:diclorometano (1:1:8) e o solvente metanol (2 × 20 mL), respectivamente.

Posteriormente, Iparraguirrea, et al, em 2017 propuseram o uso dos mesmos solventes para a extracção de compostos orgânicos polares em águas. O estudo incluiu ainda a determinação de várias hormonas, herbicidas e compostos *musk* em águas usando o amostrador POCIS-Pesticida. Desta forma, o método de extracção usado neste estudo consistiu no uso de uma extracção sólido-líquido à temperatura ambiente, com 30 mL da mistura de solventes metanol:tolueno:diclorometano (1:1:8).

Assim, foi testada a extracção dos pesticidas em terra de diatomáceas com o sistema ASE, usando a mistura de solventes metanol:tolueno:diclorometano (1:1:5), à temperatura ambiente e a 50 °C. A razão de mistura máxima que o sistema ASE permite realizar é 1:1:5, pelo que não foi usada a razão de 1:1:8 indicada em artigos científicos.

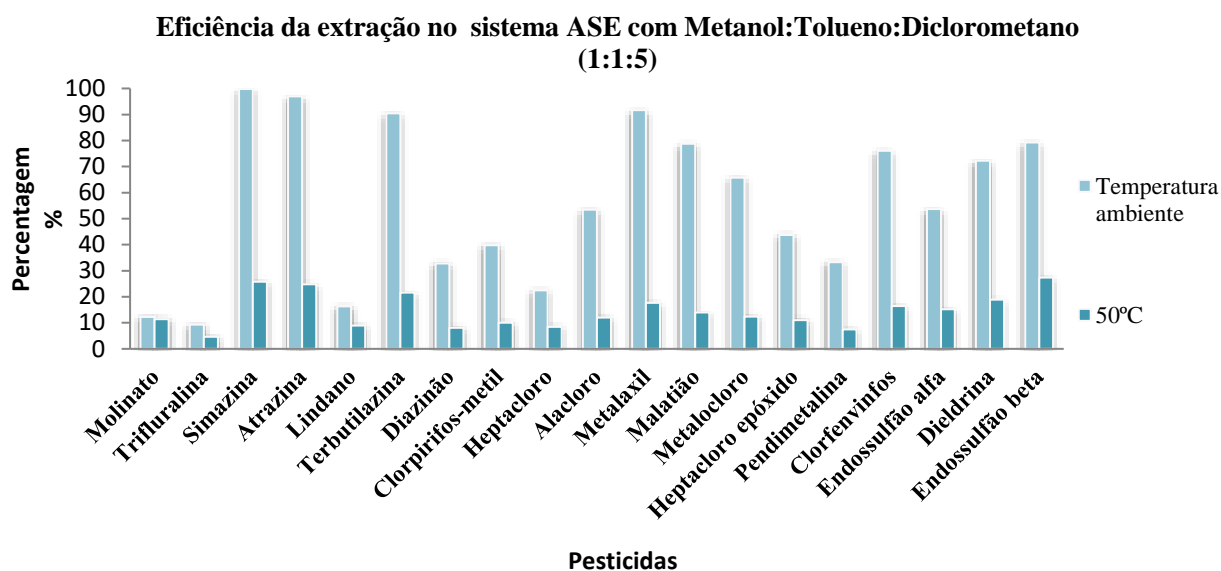


Gráfico 4.11- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1), à temperatura ambiente e 50°C.

O gráfico 4.11 indica a eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1), à temperatura ambiente e 50°. Os resultados obtidos demonstram que a temperatura óptima de extração ocorre à temperatura ambiente. É de salientar que o intervalo de recuperação, para a temperatura óptima, varia entre os 9% e os 100% para os pesticidas Trifluralina e a Simazina, respectivamente. O valor médio da percentagem de recuperação para os pesticidas em estudo foi de 56%, com uma variabilidade de 30%.

Verifica-se ainda que esta mistura de solventes é eficiente sobretudo para a extração de compostos triazínicos e compostos que tenham essencialmente na sua constituição átomos de cloro.

O gráfico 4.12 relaciona a eficiência de extração com a mistura de solventes metanol:tolueno:diclorometano (1:1:1), à temperatura de 100 °C, com a mistura diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1), à temperatura ambiente.

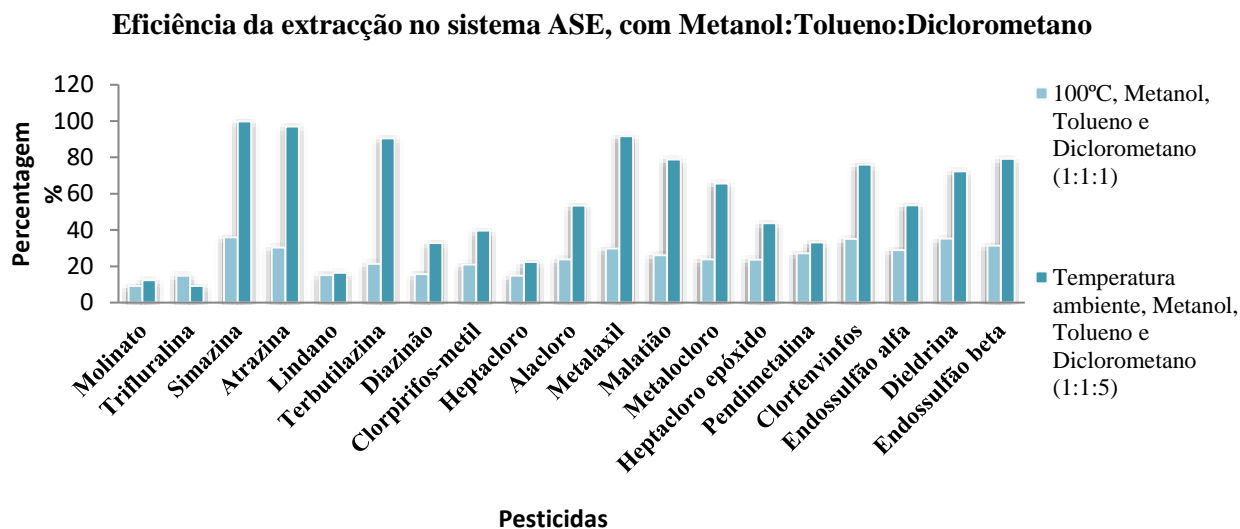


Gráfico 4.12- Eficiência da extracção dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes diclorometano:tolueno:metanol na proporção de 1:1:1 e 1:1:5, à temperatura de 100°C e 50°C, respectivamente.

É possível verificar que o aumento da proporção de diclorometano na mistura de solventes, permite aumentar a percentagem de recuperação de alguns pesticidas em estudo. Estas condições óptimas de extracção foram testadas posteriormente em ensaios de simulação com o amostrador passivo POCIS-Pesticida, no laboratório.

Em simultâneo foram efectuados ensaios em branco, em terra de diatomáceas, com os mesmos solventes estudados, não se tendo detectado a presença de qualquer composto que interferisse na análise cromatográfica.

4.1.2. Pesticidas em amostradores passivos

Tendo em conta o grupo de pesticidas a analisar e as características químicas de cada membrana, dos amostradores passivos, foram realizados posteriormente ensaios de simulação. Após a colocação dos amostradores em tinas de água nas condições descritas em 3.3.2.2, o amostrador foi colocado no sistema ASE, onde foi submetido a diferentes condições de temperatura e solventes de extracção.

A extracção de pesticidas em terra de diatomáceas no sistema ASE foram efectuadas às temperaturas de 70 °C e de 100 °C. Porém todos os artigos científicos pesquisados sobre amostradores passivos referiam que a temperatura de extracção de 100 °C poderia aumentar o número de interferentes na análise, bem como a degradação de alguns compostos. Esta diferença de comportamento dos amostradores passivos no processo de extracção levou a que se estudasse a temperatura ambiente (22°C +/- 2 °C) e a de 50 °C procedendo-se posteriormente a um aumento da temperatura sempre que necessário.

4.1.2.1. SPMD

Como anteriormente descrito, o amostrador SPMD tem uma membrana constituída no seu interior por um ácido gordo (trioleína) e tem afinidade para os compostos orgânicos mais apolares. Num primeiro estudo submeteu-se o SPMD ao método de extracção clássico, aconselhado pelo fornecedor, em que se coloca a membrana mergulhada numa grande quantidade de solvente de extracção, nomeadamente o ciclohexano. O processo consiste no contacto da membrana com 300 mL de ciclohexano durante 16 horas, sendo depois substituído por mais 300 mL de ciclohexano, por mais 6 horas. Ambos os extractos são posteriormente concentrados no turbovap e analisados depois por GC/MS, no modo SIM. É de notar que não se deve deixar o amostrador passivo exceder os tempos propostos de extracção pois pode levar à extracção desnecessária dos componentes da membrana do amostrador.

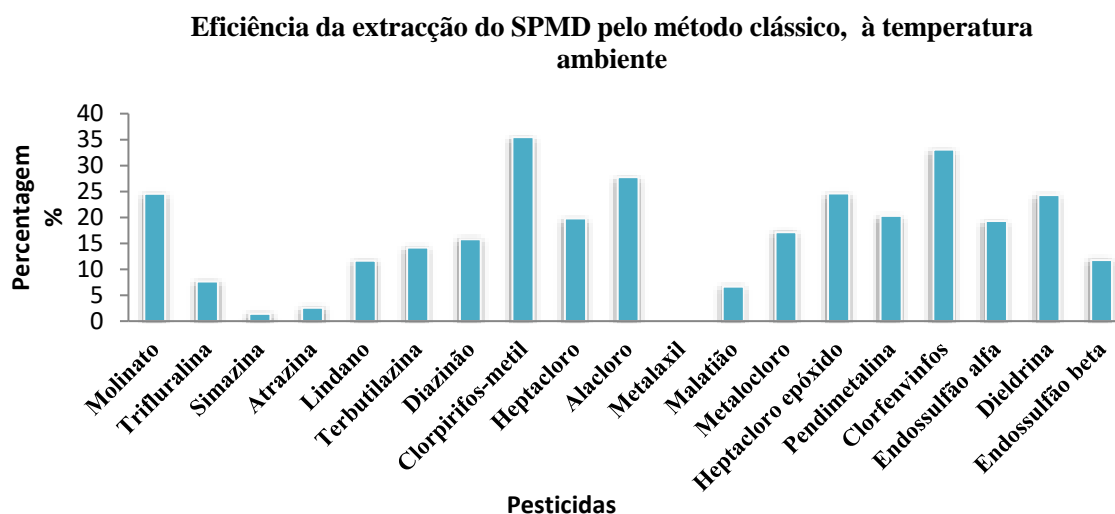


Gráfico 4.13- Eficiência da extração dos pesticidas pelo método clássico, à temperatura ambiente, do amostrador SPMD.

O gráfico 4.13 indica que as percentagens de recuperação obtidas pelo método clássico são muito baixas. A percentagem de recuperação varia entre os 0% e os 36%, para os pesticidas Metalaxil e Clorpirifos-metil, respectivamente. Observa-se a afinidade do amostrador para alguns compostos mais apolares. Assim sendo o valor médio de recuperação dos pesticidas foi de 17% com uma variabilidade de 10%.

Um dos inconvenientes da utilização deste método é a quantidade de solvente usado na extração e o elevado tempo de extração necessário para remover os compostos captados pelos amostradores passivos.

Em alternativa ao método clássico procedeu-se à extração do amostrador passivo no sistema ASE, a diversas temperaturas de extração e tendo em conta os solventes anteriormente testados nos ensaios de recuperação. Desta forma foi testada a mistura binária de solventes hexano e acetona (5:1), nas temperaturas anteriormente testadas, nomeadamente à temperatura ambiente e à de 50 °C. No entanto, e apesar de os artigos científicos consultados para extração a deste amostrador, não mencionarem o uso de temperaturas superiores, decidiu-se ainda realizar a extração à temperatura de 70 °C e a 90 °C. É de salientar ainda que o solvente hexano não foi usado para a extração do amostrador SPMD. Verificou-se que ao se proceder a uma extração do amostrador SPMD, com o solvente hexano, pelo sistema ASE o seu extracto orgânico apresentava uma cor branca, característica da extração da trioleína. Desta forma, constatou-se que apesar de o solvente hexano apresentar uma boa eficiência de recuperação para os pesticidas em terras de diatomáceas, este solvente não foi usado com o amostrador SPMD devido à elevada concentração de trioleína no extracto orgânico obtido pelo sistema ASE.

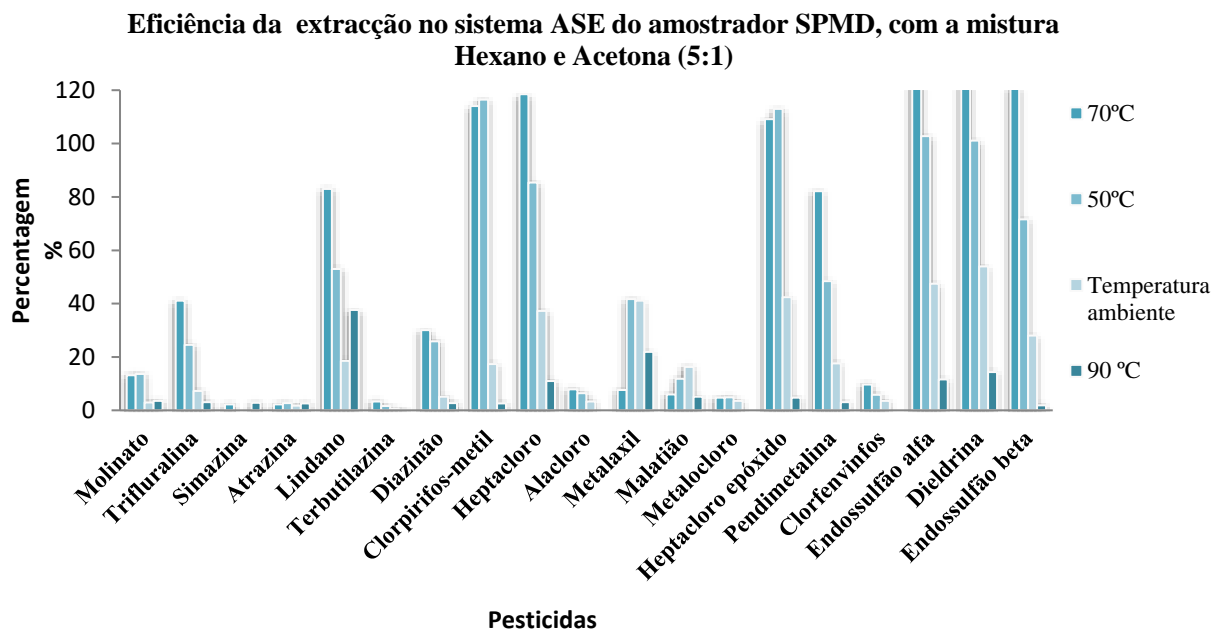


Gráfico 4.14- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes hexano e acetona (5:1), à temperatura ambiente, de 50 °C, de 70 °C e 90 °C, para o amostrador SPMD.

O gráfico 4.14 indica os resultados obtidos para o amostrador SPMD, com o uso da mistura de hexano e acetona (5:1), para diferentes temperaturas. Como se pode verificar pelo gráfico as maiores percentagens de recuperação dos pesticidas no sistema ASE, com o amostrador SPMD, usando a mistura de solventes hexano e acetona foram obtidas à temperatura de 70 °C. A temperatura de 90 °C tem ainda o inconveniente de promover a degradação da membrana do amostrador, arrastando consigo outros compostos interferentes e não permitindo a extração eficiente dos pesticidas que se encontram no seu interior. Observou-se a obtenção de um extracto de cor branca, devido à remoção da trioleína do interior da membrana e a degradação da mesma, para esta temperatura.

Para a temperatura óptima de extração, nomeadamente a temperatura de 70 °C, observou-se que a percentagem de recuperação varia entre os 2% e os 125%, para os pesticidas Simazina e Endossulfão alfa, respectivamente. O valor médio de recuperação dos pesticidas para a melhor condição, nomeadamente a temperatura de 70 °C foi de 53%, a variabilidade dos resultados foi de 52%.

Apesar de se obter percentagens de recuperação elevadas para a temperatura de 70 °C, com o solvente de hexano e acetona, decidiu-se fazer ainda uma extração alterando apenas estes solventes por diclorometano, visto este ser é um dos solventes usados no processo de extração por SPE para os pesticidas em estudo. A temperatura óptima de extração que será usada nos seguintes ensaios de simulação foi de 70 °C.

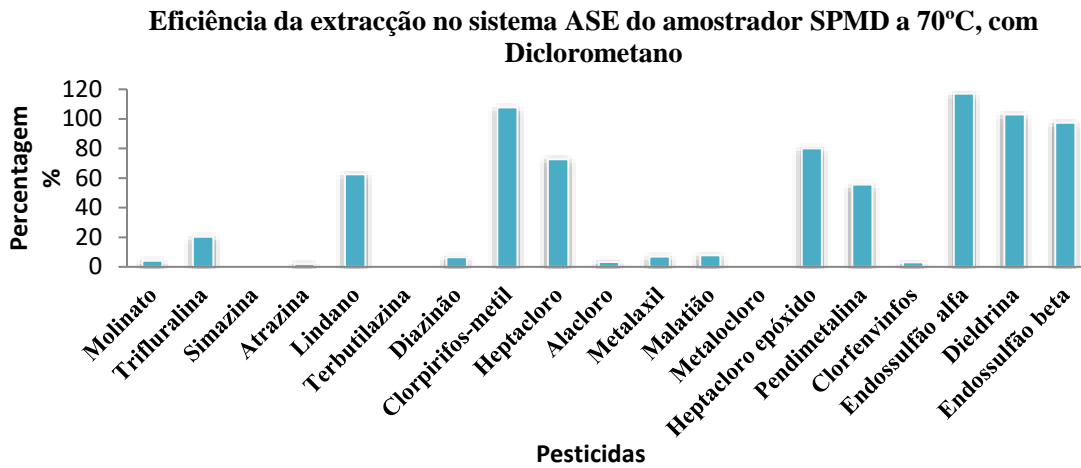


Gráfico 4.15- Eficiência da extracção dos pesticidas no sistema ASE, com diclorometano, à temperatura de 70°C, para o amostrador SPMD.

No gráfico 4.15 observa-se que o uso de diclorometano como solvente de extracção para este grupo de pesticidas não é eficiente, apresentando percentagens de recuperação muito baixas para o grupo de pesticidas em estudo. Verifica-se que o intervalo de recuperação é de 0% para os pesticidas Simazina, Atrazina, Terbutilazina e Metaloclo-ro e de 117 % para o Endossulfão beta. O valor médio de recuperação é de 40%, tendo uma variabilidade de 44%.

Tendo em conta os resultados anteriores, fez se um gráfico de comparação entre o melhor método de extracção até agora obtido, ou seja, a extracção com a mistura de solventes Hexano e Acetona (5:1) e com o solvente Diclorometano, ambos à temperatura óptima de extracção de 70 °C.

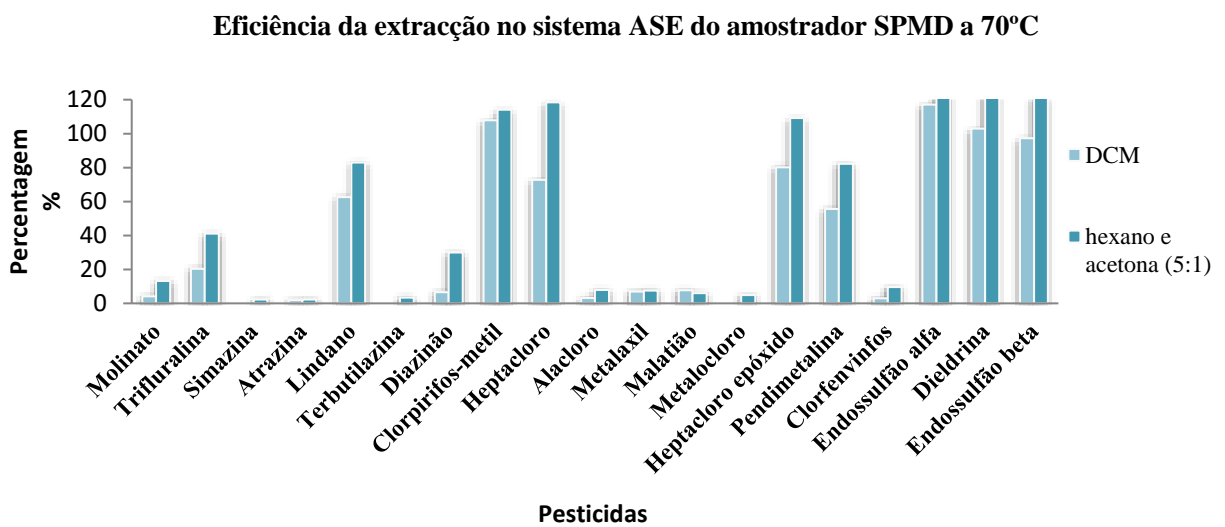


Gráfico 4.16- Eficiência da extracção dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes hexano e acetona (5:1) e o solvente diclorometano, à temperatura de 70°C, para o amostrador SPMD.

No gráfico 4.16 podemos concluir que a melhor condição estudada para este amostrador passivo será com a mistura de solventes hexano e acetona (5:1), apesar da diferença de percentagem de extracção não ser muito grande para alguns dos compostos em estudo, como é o caso do Clorpirifos-metil e o Endossulfão alfa.

Podemos ainda verificar que o amostrador SPMD apresenta uma baixa afinidade para os pesticidas triazínicos de características polares. Por outro lado, apresenta excelentes resultados para compostos que sejam constituídos essencialmente por átomos de cloro, como é o caso do Lindano, Heptacloro, Heptacloro epóxido, Dieldrina e Endossulfão alfa e beta.

Conclui-se, portanto, que a condição óptima de extracção, para o amostrador SPMD, a ser usada nas amostras reais é a mistura de solventes hexano e acetona (5:1) à temperatura de 70 °C.

4.1.2.2. POCIS-Pesticida

Os amostradores POCIS são membranas que podem ser constituída por 2 adsorventes e têm afinidade para os compostos mais polares. Neste trabalho usou-se as designações para estes amostradores de POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco de acordo com a sua aplicabilidade indicada pelo fornecedor. No caso do amostrador POCIS-Pesticida procedeu-se inicialmente a uma extracção pelo método clássico indicado pelo fornecedor, em que se coloca o adsorvente que se encontra no interior da membrana mergulhado numa grande quantidade de solvente de extracção, nomeadamente o metanol (2×25 mL). O processo consiste em colocar o adsorvente num copo de precipitação que contém 25 mL de metanol, sob uma agitação constante, durante alguns minutos, apenas com a finalidade de misturar o adsorvente com o solvente. Em seguida, o solvente foi retirado e colocado num tubo de concentração, para evaporação do solvente. Este procedimento foi repetido com mais 25 mL de metanol, sendo este posteriormente também transferido para o tubo de concentração. Ambos os extractos foram posteriormente concentrados no turbovap e analisados depois por GC/MS, no modo SIM.

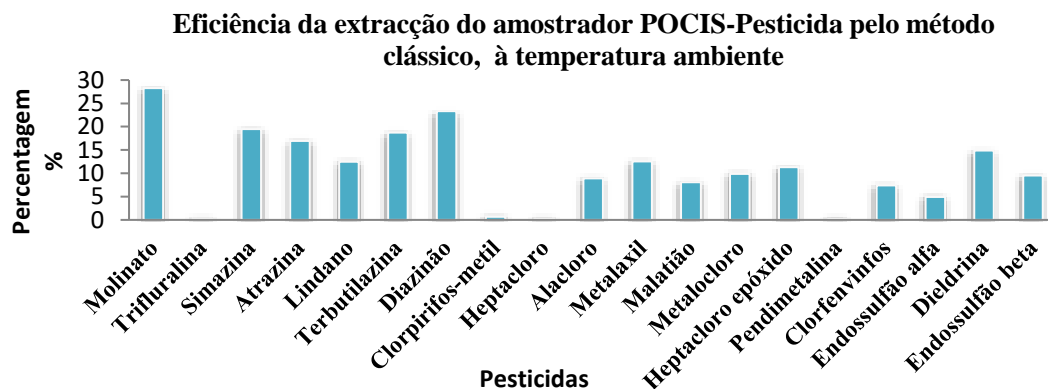


Gráfico 4.17- Eficiência da extração dos pesticidas pelo método clássico, à temperatura ambiente, do amostrador POCIS-Pesticida.

O gráfico 4.17 indica que as percentagens de recuperação obtidas pelo método clássico são muito baixas. A percentagem de recuperação varia entre 0% para os pesticidas Trifluralina, Clorpirifos-metil, Heptacloro e Pendimetalina e 27% para o Molinato. Assim sendo, o valor médio de recuperação dos pesticidas foi de 11% a sua variabilidade foi de 8%.

Um dos inconvenientes da utilização deste método é a quantidade de solvente usado na extração e o elevado tempo de extração necessário para remover os compostos captados.

Tal como sucedeu com o amostrador SPMD, foi também realizada a extração do amostrador POCIS-Pesticida pelo sistema ASE. Num primeiro estudo teve-se em conta os resultados obtidos nos ensaios de recuperação, em terra de diatomáceas. Desta forma, foi testada a mistura ternária de solventes Diclorometano:Tolueno:Metanol (5:1:1), nas temperaturas anteriormente testadas, nomeadamente à temperatura ambiente e à de 50 °C.

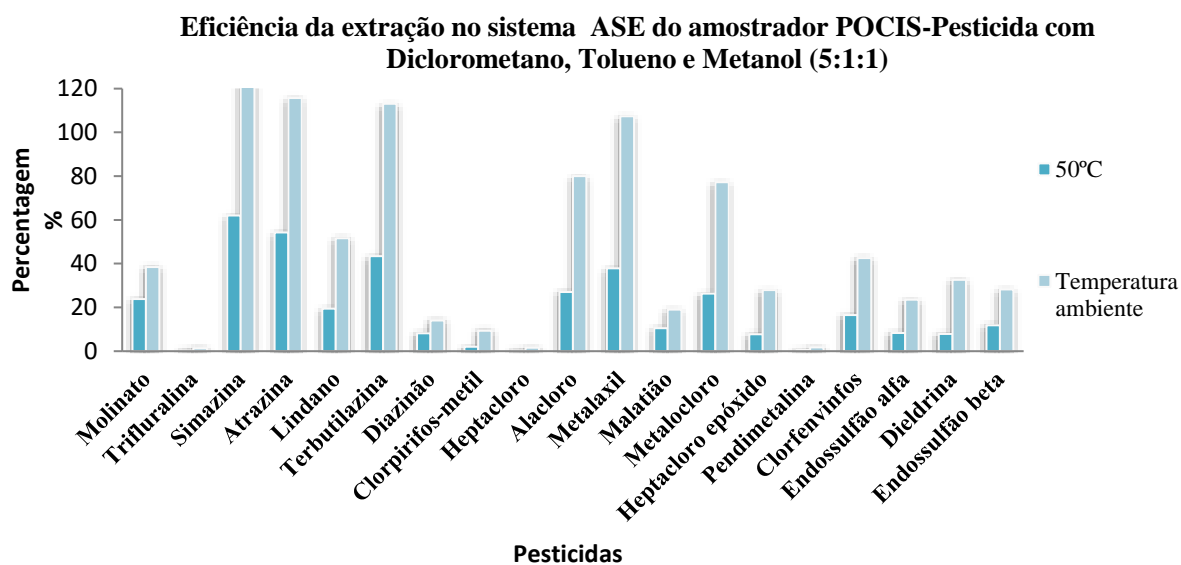


Gráfico 4.18- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1), à temperatura ambiente e de 50°C, do amostrador POCIS-Pesticida.

No gráfico 4.18 observa-se que das extracções representadas, a que apresenta melhores resultados é a da temperatura ambiente. A percentagem de recuperação varia entre os 2% e os 120% para os pesticidas Trifluralina e Simazina, respectivamente. Observou-se ainda a afinidade do amostrador passivo para alguns compostos, nomeadamente os pesticidas Triazínicos. Assim sendo o valor médio de recuperação dos pesticidas foi de 48% e a variabilidade foi de aproximadamente 42%.

Verifica-se ainda que esta mistura de solventes ternária é melhor que a extracção pelo método clássico, sendo que em ambos os processos é possível se constatar as semelhanças existentes entre os pesticidas extraídos, nomeadamente a afinidade do amostrador para apenas alguns dos pesticidas estudados.

Adicionalmente, decidiu-se ainda fazer a extracção no sistema ASE com outros solventes nomeadamente com uma mistura ternária de Acetona:Hexano:Metanol (5:1:1). A mistura ternária foi usada pois a acetona é utilizada na preparação das soluções padrão de pesticidas, o metanol é usado na extracção destes compostos por SPE e o hexano por se ter verificado que tinha uma boa eficiência de extracção para os pesticidas em estudo. Como a temperatura óptima de extracção foi a temperatura ambiente todas as extracções no sistema ASE foram apenas efectuadas à temperatura ambiente.

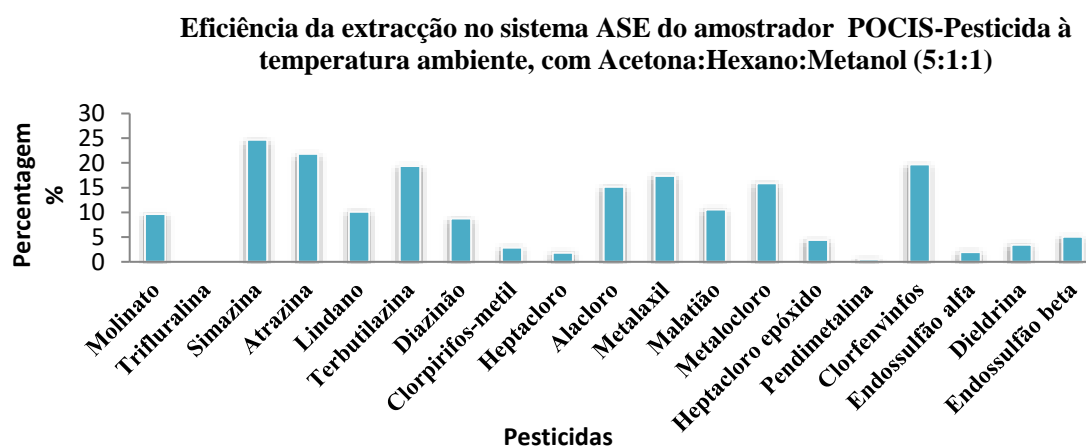


Gráfico 4.19- Eficiência da extracção dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes acetona:hexano:metanol (5:1:1), à temperatura ambiente, do amostrador POCIS-Pesticida.

O gráfico 4.18 indica eficiência da extracção dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes acetona:hexano:metanol (5:1:1), à temperatura ambiente. Para o amostrador POCIS-Pesticida verificou-se a obtenção de valores extremamente baixos de percentagem de recuperação, que variam entre os 2% e os 25%, para os pesticidas Heptacloro e

Simazina, respectivamente. O valor médio de recuperação foi de 9% com uma variabilidade de 7%. Alguns dos pesticidas, como a Trifluralina e a Pendimetalina, não foram extraídos.

O amostrador POCIS-Pesticida foi ainda submetido à extração no sistema ASE com diclorometano, visto ser um dos solventes usados no processo de extração por SPE, para os pesticidas em estudo.

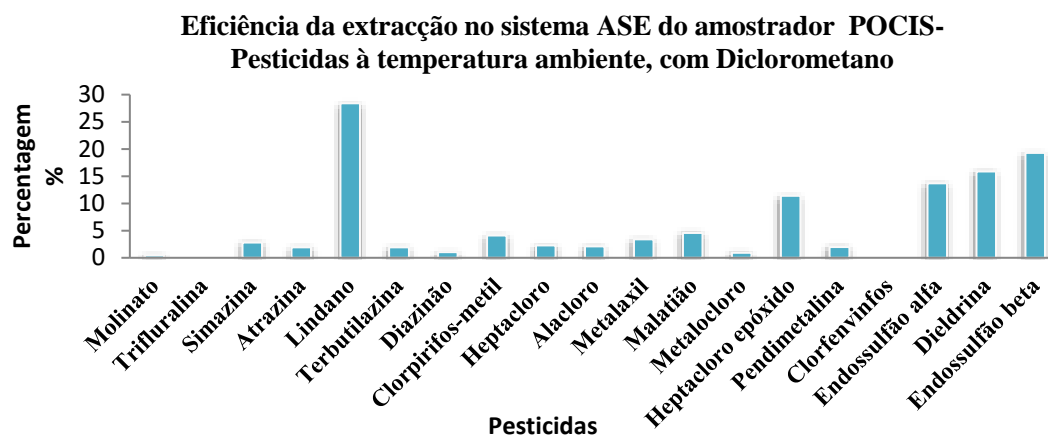


Gráfico 4.20- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com Diclorometano, à temperatura ambiente do amostrador POCIS-Pesticida.

O gráfico 4.20 indica que o diclorometano apresentou baixas percentagens de recuperação para o grupo de pesticidas em estudo. A maioria dos compostos tiveram percentagens de recuperação abaixo dos 5%.

Pode observar-se ainda que o uso deste solvente não é eficaz pois reduz a percentagem de extração dos compostos triazínicos, compostos estes que têm afinidade para o amostrador POCIS-Pesticida. Para além da redução da percentagem de recuperação ainda se observa que os pesticidas Molinato, Trifluralina, Diazinão, Metalocloro e Clorfenvinfos não são extraídos com este solvente.

Pode-se concluir que o uso da mistura ternária acetona: hexano: metanol (5:1:1) e do solvente diclorometano não são os mais indicados para se proceder à extração deste amostrador POCIS-Pesticida pelo sistema ASE.

As melhores percentagens de recuperação ocorreram à temperatura ambiente com a mistura ternária de solventes diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1). De seguida procedeu-se ainda à optimização da passagem de solvente pela célula de extração com recurso a um fluxo constante de 1 mL/min.

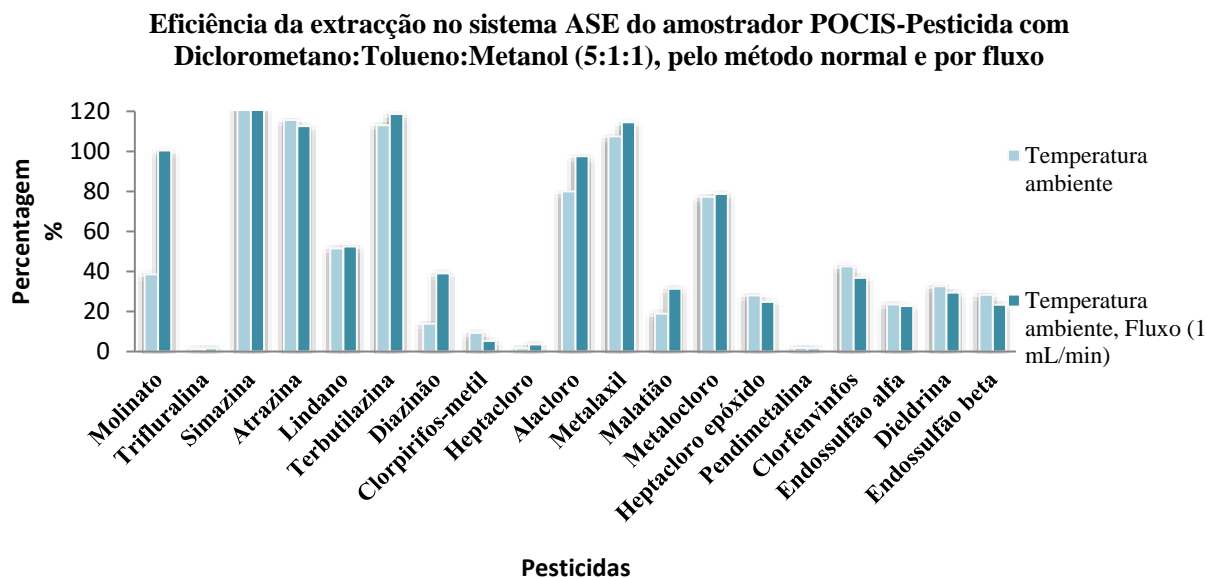


Gráfico 4.21- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1), à temperatura ambiente, pelo método normal de extração e por fluxo, do amostrador POCIS-Pesticida.

No gráfico 4.21 compara a eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1), à temperatura ambiente, pelo método normal de extração e por fluxo. Os resultados demonstram que existe uma diferença significativa entre a passagem de solvente pelo método de extração e o fluxo de solvente pela célula. No entanto, a eficiência da extração dos pesticidas Molinato e Diazinão foi superior com o fluxo de solventes de 1 mL/min pelo que foi o método escolhido.

Deste modo, pode-se concluir que em relação ao amostrador passivo POCIS-Pesticida as melhores percentagens de recuperação para a mistura de solventes diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1), a um fluxo de 1 mL/min no sistema ASE, e à temperatura ambiente (22 °C +/- 2 °C). Estas serão as condições experimentais que foram usadas posteriormente na análise de amostras reais.

Outras das conclusões obtidas com este amostrador, é que este apresenta uma grande afinidade para compostos triazínicos (trifluralina, simazina e atrazina), bem como para outros pesticidas: molinato, metalaxil, metolaclopro e alacloro.

4.1.2.3. POCIS- Fármaco

Numa primeira fase efetuou-se a extração do amostrador passivo POCIS-Fármaco com metanol, solvente aconselhado para este amostrador passivo pelo fornecedor. Para este amostrador e ao contrário do sucedido nos amostradores SPMD e POCIS-Pesticida, não se efectuou nenhuma extração pelo método clássico. Um artigo científico publicado por Alvarez et

al, em 2004, propôs a extração deste amostrador passivo usando metanol como solvente de extração, à temperatura ambiente (extração sólido-líquido).⁴⁹

Esta condição de extração foi aplicada ao amostrador POCIS-Fármaco pelo sistema ASE, à temperatura ambiente (22 °C +/- 2°C) e a 50 °C.

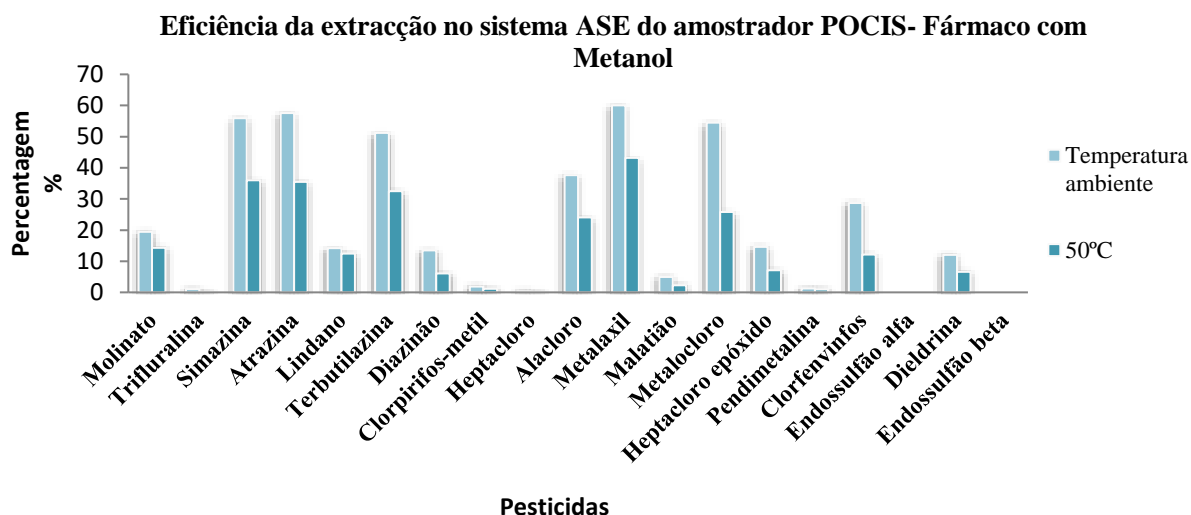


Gráfico 4.22- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com metanol, à temperatura ambiente e 50 °C, do amostrador POCIS-Fármaco.

O gráfico 4.22 indica a eficiência da extração dos pesticidas em estudo, no sistema ASE, com metanol, para duas temperaturas diferentes. Os melhores resultados foram obtidos à temperatura ambiente. A percentagem de recuperação varia entre os 1% e os 60%, para os pesticidas Pendimetalina e Metalaxil, respectivamente. O valor médio de recuperação dos pesticidas para a melhor condição, nomeadamente a temperatura ambiente, foi de 23% e desvio padrão de recuperação corresponde a aproximadamente 23%. Verifica-se ainda que não ocorreu a extração do spesticidas Trifluralina, Heptacloro, Edndossulfão alfa e beta.

Como o amostrador POCIS- Pesticidas apresentou uma boa recuperação para os pesticidas em estudo, com a mistura ternária de solventes Diclorometano, Tolueno e Metanol (5:1:1), à temperatura ambiente (22 °C +/- 2 °C), e com fluxo de 1mL/min, estas condições experimentais foram também testadas no amostrador POCIS-Fármaco.

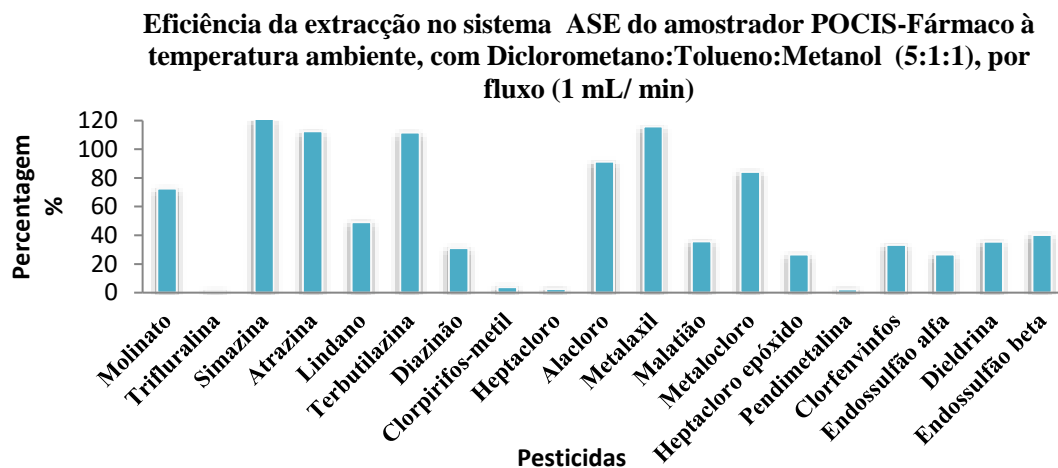


Gráfico 4.23- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1), à temperatura ambiente, por fluxo 1 mL/min, do amostrador POCIS-Fármaco.

O gráfico 4.23 indica a eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1), à temperatura ambiente, por fluxo 1 mL/min. O intervalo recuperação para os pesticidas em estudo situa-se entre os 2% e os 120% para os pesticidas Clorpirifos-metil e a Simazina, respectivamente. O valor médio de recuperação foi de 53% e a variabilidade dos resultados foi de 52%. Verificou-se ainda maior afinidade do amostrador POCIS-Fármaco para compostos mais polares, sobretudo para os pesticidas triazínicos.

Face aos resultados obtidos anteriormente, e tendo em conta que o metanol também apresentava uma razoável percentagem de recuperação para alguns pesticidas, realizou-se um outro estudo no sistema ASE em que se alterou a ordem de eluição anterior. Assim sendo, foi testado o uso do metanol em maior proporção na mistura do solvente de extração.

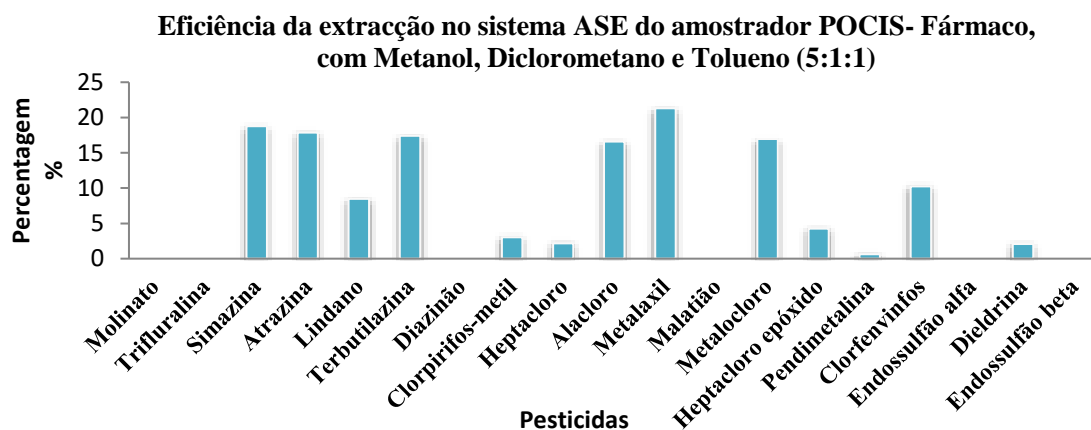


Gráfico 4.24- Eficiência da extração dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes metanol, diclorometano:tolueno (5:1:1), à temperatura ambiente, do amostrador POCIS-Fármaco.

No gráfico 4.24 indica a eficiência da extracção dos pesticidas no sistema ASE, com a mistura de solventes metanol:diclorometano:tolueno (5:1:1), à temperatura ambiente. Os resultados de extracção obtidos foram abaixo dos 25% para todos os pesticidas em estudo. Verifica-se que o intervalo de recuperação se situa entre os 2% e os 24%, para os pesticidas Pendimetalina e Metalaxil, respectivamente. O valor médio é de 7% com uma variabilidade de 8% para os pesticidas em estudo. Nestas condições os pesticidas triazinicos continuaram a ser os compostos que tinham melhor eficiência de extracção.

Por fim procedeu-se também à extracção do amostrador POCIS-Fármaco usando também o solvente diclorometano como solvente de extracção, à temperatura ambiente (22 °C +/- 2 °C).

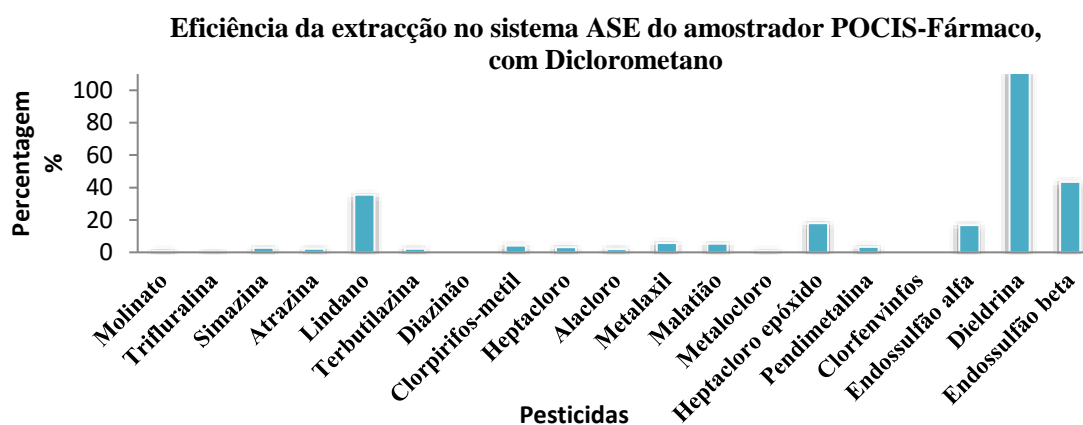


Gráfico 4.25- Eficiência da extracção dos pesticidas no sistema ASE, com diclorometano, à temperatura ambiente, do amostrador POCIS-Fármaco.

O gráfico 4.25 demonstra que a extracção do amostrador POCIS-Fármaco com diclorometano, apresenta uma baixa percentagem de recuperação para quase toda a gama de pesticidas estudados, com a excepção da Dieldrina.

Apesar de na temperatura de 100 °C, nos ensaios de recuperação na terra de diatomáceas, se obterem melhores percentagens de recuperação para alguns solventes, verifica-se que os amostradores não têm o mesmo tipo de comportamento. Conclui-se, portanto que à temperatura de 100 °C a membrana do amostrador SPMD ficaria degradada e contribuíria para um maior número de interferentes na sua extracção, tendo por isso sido escolhida a temperatura de 70 °C para a extracção deste amostrador passivo.

As condições de extracção de cada amostrador passivo, no sistema ASE encontram-se na tabela 4.2.

Resultados e Discussão

Tabela 4.2- Condições óptimas de extracção dos pesticidas em estudo, no sistema ASE, para os amostradores SPMD, POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco.

		SPMD	POCIS-Pesticida	POCIS-Fármaco
Condições de extracção no sistema ASE	Tipo de célula (volume)	34 mL	34 mL	34 mL
	Modo de extracção	<i>Standard</i> *	Fluxo*	Fluxo*
	Solvente de extracção	Hexano:Acetona (1:5)	Metanol:Tolueno:Dicloro metano (1:1:5)	Metanol:Tolueno:Dicloro metano (1:1:5)
	Temperatura do forno	70 °C	Off **	Off**
	Tempo estático	10 minutos	10 minutos	10 minutos
	Ciclos estáticos	4	---	---
	Fluxo	---	1 mL/min	1 mL/min
	Volume de passagem de solvente pela célula	100%	100%	100%
	Tempo de purga	100 segundos	100 segundos	100 segundos
	Pressão	1500 psi	1500 psi	1500 psi

*- ver modo de extracção pelo sistema ASE (ponto 2.3.1.)

**- o forno encontra-se desligado e a extracção foi efectuada à temperatura ambiente.

É de salientar que as diferenças que ocorrem entre os dois modos de extracção, nomeadamente o modo *standard* e o modo por fluxo, se encontram sobretudo no ciclo estático e na passagem de solvente (fluxo) pela célula (ponto 2.3.1.2).

As condições escolhidas para o amostrador POCIS são diferentes, quer quanto aos solventes, quer quanto à temperatura de extracção usada no amostrador SPMD. A mistura dos solventes escolhidos para cada amostrador teve em conta a polaridade dos mesmos e a afinidade de cada amostrador para o grupo de pesticidas em estudo.

A tabela 4.3 relaciona a percentagem de recuperação de cada pesticida, nas condições óptimas de extracção obtidas pelo sistema ASE, para cada um dos amostradores passivos. Esta tabela correlaciona ainda o coeficiente de partição octanol/água (Log K_{ow}) de cada pesticida, com a sua percentagem de recuperação para cada amostrador.

Tabela 4.3- Percentagens de recuperação de cada pesticida, nas condições óptimas de extração no sistema ASE, para cada um dos amostradores passivos e o seu respectivo coeficiente de partição octanol/água (Log K_{ow}).

	SPMD Log K _{ow} >3	POCIS-Pesticida Log K _{ow} <3	POCIS-Fármaco Log K _{ow} <3	Log K _{ow}
Molinato	13,2 %	100,5 %	72,5 %	2,88
Trifluralina	41,1 %	1,4 %	1,0 %	5,34
Simazina	2,2 %	123,5 %	121,3 %	2,18
Atrazina	2,2 %	112,6 %	112,6 %	2,61
Lindano (γ-HCH)	83,0 %	52,5 %	49,1 %	3,72
Terbutilazina	3,3 %	118,7 %	111,6 %	3,21
Diazinão	30,0 %	39,1 %	31,1 %	3,81
Clorpirifó-metil	114,0 %	5,3 %	3,8 %	4,31
Heptacloro	118,5 %	3,5 %	2,4 %	6,1
Alacloro	7,9 %	97,5 %	91,3 %	3,09
Metalaxil	7,6 %	114,6 %	116,0 %	1,65
Malatião	6,0 %	31,4 %	35,8 %	2,36
Metalocloro	4,8 %	78,8 %	84,3 %	3,13
Heptacloro epóxido	109,1%	24,9 %	26,7 %	4,98
Pendimetalina	82,1%	1,5 %	2,2 %	5,2
Clorfenvinfos	9,6 %	36,8 %	33,2 %	3,81
Endossulfão alfa	124,8 %	22,7 %	26,7 %	3,83
Dieldrina	124,3 %	29,5 %	35,6 %	5,4
Endossulfão beta	121,2 %	23,4%	40,1 %	3,83

A tabela 4.3 permite correlacionar o coeficiente de partição octanol/água de cada pesticida em estudo com a percentagem de recuperação destes compostos em cada amostrador. Verifica-se ainda, que para alguns dos compostos com um coeficiente de partição octanol/água superior a 3 são mais facilmente captados pelo amostrador SPMD, enquanto que, os compostos com coeficiente de partição octanol/água menor que 3 são captados pelo amostrador POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco.

Os ensaios de simulação dos amostradores passivos no laboratório contribuíram para a optimização de um método eficiente de recuperação do grupo de pesticidas em estudo, e

permitiu a escolha definitiva das condições ótimas a serem usadas na extracção das amostras reais pelo sistema ASE.

Estes ensaios de simulação serviram ainda de base para a monitorização de pesticidas em amostras reais usando amostradores passivos. Essas mesmas condições experimentais foram ainda utilizadas para a análise de compostos desconhecidos, por GC/MS, em modo *full scan*, previamente captados pelos amostradores passivos em amostras reais.

Na optimização do método de extracção de amostradores pelo sistema ASE, foram realizados extracções de brancos, de forma a se verificar que não havia a interferência de qualquer composto no tempo de análise do grupo de pesticidas em estudo.

4.2. Pesticidas em águas

A análise de pesticidas em amostras de água foi efectuada por GC/MS, em modo SIM (ponto 3.3.1.). No caso das amostras pontuais, foi necessário uma extracção prévia com SPE. No caso dos amostradores passivos foi necessário uma extracção prévia pelo sistema ASE.

A identificação de todos os pesticidas em estudo foi efectuada com base no tempo de retenção e na razão da confirmação dos valores de m/z característicos de cada composto (ponto 3.3.1.1).

4.2.1. Amostragem pontual de água

A colheita pontual de amostras de água foi efectuada sempre que foram colocados os amostradores passivos em estudo em diversos pontos de amostragem. Posteriormente, foi efectuada uma colheita pontual nos mesmos pontos de amostragem, na altura em que se retiraram os amostradores passivos.

4.2.1.1. Santa Águeda

A amostragem pontual de água na Barragem e da ETA de Santa Águeda foi realizada no dia 4 de Julho (colocação dos amostradores passivos) e no dia 18 de Julho de 2017 (remoção dos amostradores passivos).

A tabela 4.4 indica os pesticidas detectados nas amostras de água em Santa Águeda, no dia da colocação dos amostradores passivos na Barragem e na ETA de Santa Águeda.

Tabela 4.4- Pesticidas detectados pela amostragem pontual, em Santa Águeda, no dia da colocação dos amostradores passivos.

Compostos	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/L)	Razão de confirmação		Razão sinal/ruído “peak- to - peak”	Local de amostragem
			Amostra	Padrão		
Metalaxil	31,932	0,006	50,9	58,2	9,99	Barragem de Santa Águeda
Endossulfão Beta	52,903	0,009	77,1	77,9	4,02	ETA de Santa Águeda

Resultados e Discussão

A tabela 4.5 indica os pesticidas detectados nas amostras de água em Santa Águeda (Castelo Branco), no dia da remoção dos amostradores passivos na Barragem e na ETA de Santa Águeda.

Tabela 4.5- Pesticidas detectados pela amostragem pontual, em Santa Águeda, no dia da remoção dos amostradores passivos.

Compostos	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra ($\mu\text{g/L}$)	Razão de confirmação		Razão sinal/ruído “peak- to - peak”	Local de amostragem
			Amostra	Padrão		
Pendimetalina	43,924	0,009	15,6	13,94	6,58	ETA de Santa Águeda
Endossulfão Beta	52,839	0,002	69,4	79,7	15,13	ETA de Santa Águeda

O pesticida Endossulfão Beta é o único que surge no dia da colocação e remoção dos amostradores passivos do terreno.

A razão de confirmação dos pesticidas nas amostras cumpre o critério de aceitação de +/- 20 %. As concentrações detectadas são vestigiárias dado que o limite de quantificação do método para estes pesticidas é de 0,060 $\mu\text{g/L}$.

Considerando que o limite de quantificação teórico com base na razão sinal/ruído, corresponde a um S/N de 10 e com um limite de detecção correspondente a um S/N de 3. As tabelas 4.4 e 4.5 permitem evidenciar que os pesticidas detectados se encontram em concentrações vestigiais.

4.2.1.2. Cabril

A amostragem pontual de água na Barragem e da ETA do Cabril foi realizada no dia 4 de Julho (colocação dos amostradores passivos) e no dia 18 de Julho de 2017 (remoção dos amostradores passivos). As amostras de água retiradas da Barragem e da ETA do Cabril, não demonstraram a presença de pesticidas.

4.2.1.3. Reservatório dos Olivais

A amostragem pontual de água no Reservatório dos Olivais foi realizada no dia 20 de Janeiro (colocação dos amostradores passivos) e no dia 3 de Fevereiro de 2017 (remoção dos amostradores passivos). As amostras de água retiradas no Reservatório dos Olivais, no início da colocação dos amostradores e no fim não demonstraram a presença de pesticidas.

4.2.2. Utilização de amostradores passivos em áreas de interesse da EPAL

Os amostradores passivos, em estudo (SPMD, POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco), foram colocados em diversos locais de interesse para a EPAL, com a finalidade de captar os pesticidas existentes na água. Após a sua remoção do meio aquático, os amostradores passivos foram sujeitos a um processo de extracção pelo sistema ASE para remoção dos compostos orgânicos que tenham sido detectados pelos amostradores passivos. Os extractos orgânicos foram concentrados no sistema de evaporação turbovap.

Após o passo de concentração os extractos orgânicos foram analisados por GC/MS em modo SIM.

Neste processo de monitorização de pesticidas usando amostradores passivos foi também realizado um ensaio em branco dos amostradores passivos. O ensaio em branco foi realizado usando amostradores novos colocados na terra de diatomáceas, tendo sido efectuada a sua extracção no sistema ASE, nas mesmas condições experimentais. Estes resultados apenas serviram para demonstrar que não existem interferentes nos amostradores passivos que pudessem influenciar a análise cromatográfica.

4.2.2.1. Santa Águeda

Os amostradores passivos (SPMD, POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco) foram colocados na Barragem e ETA de Santa Águeda, num intervalo de tempo de 2 semanas (4 de Julho a 18 de Julho de 2017). Em cada um destes locais colocaram-se amostradores em duplicado, sempre que possível, com o intuito de quando se procedesse à sua análise fosse possível fazer uma comparação entre as concentrações obtidas pelos dois amostradores. Os resultados apresentados nas tabelas seguintes dizem respeito a valores individuais, sempre que foi identificada a presença de pesticidas captados pelos amostradores passivos.

➤ SPMD

Na ETA e na Barragem de Santa Águeda foram colocados dois amostradores SPMD.

Na tabela 4.6 encontram-se os pesticidas capturados pelo amostrador SPMD, na Barragem e na ETA de Santa Águeda.

Resultados e Discussão

Tabela 4.6- Pesticidas detectados na Barragem e na ETA de Santa Águeda, usando o amostrador SPMD.

Compostos	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão de confirmação		Razão sinal/ruído “peak- to - peak”	Local de amostragem
			Amostra	Padrão		
Molinato	13,300	1,41	26,4	25,1	37,8	Barragem
	13,263	27,5	25,9	25,1	65,9	ETA
Metalaxil	31,915	267	52,4	56,3	101	Barragem
	31,915	428	51,3	56,3	78,5	ETA

O amostrador SPMD capturou dois pesticidas, nomeadamente o Molinato e o Metalaxil, mas em concentrações vestigiais.

➤ POCIS- Pesticidas

O amostrador POCIS-Pesticida, tal como o SPMD, foi também colocado em duplicado, nos locais de amostragem na zona de Santa Águeda.

Na tabela 4.7 encontram-se indicados os pesticidas capturados pelo POCIS-Pesticida, na Barragem e na ETA de Santa Águeda.

Tabela 4.7- Pesticidas detectados na Barragem e na ETA de Santa Águeda, usando o amostrador POCIS-Pesticida.

Compostos	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão de confirmação		Razão sinal/ruído “peak- to - peak”	Local de amostragem
			Amostra	Padrão		
Trifluralina	17,526	15,1	79	76,3	15,8	ETA
Atrazina	21,197	2,67	55,6	53,7	14,4	ETA
Metalaxil	32,060	13,2	53,5	56,3	18,9	Barragem
	32,060	7,31	54,3	56,3	15,2	ETA

Na tabela 4.7 verifica-se que de todos os pesticidas detectados pelo amostrador POCIS-Pesticida apenas o Metalaxil também surge no amostrador SPMD. No entanto, a concentração obtida para destes dois pesticidas é inferior à obtida pelo amostrador SPMD.

Para além destes pesticidas, verifica-se ainda que o amostrador POCIS-Pesticida capturou também a Trifluralina e compostos triazínicos, (Atrazina), mas em concentrações vestigiais. O amostrador POCIS-Pesticida consegue detectar a presença destes compostos, no entanto, na maior parte destes pesticidas a concentração obtida é extremamente baixa, sendo ligeiramente superior ao limite de quantificação usando como critério de aceitação a razão sinal/ruído superior a 10.

➤ POCIS- Fármaco

No caso do amostrador POCIS-Fármaco, não foi possível proceder à colocação em duplicado. Na tabela 4.8 encontram-se os pesticidas capturados pelo amostrador POCIS-Fármaco, na Barragem e na ETA de Santa Águeda.

Tabela 4.8- Pesticidas detectados na Barragem e na ETA de Santa Águeda, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

Compostos	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão de confirmação		Razão sinal/ruído “peak- to - peak”	Local de amostragem
			Amostra	Padrão		
Molinato	13,520	18,8	22,8	24,6	29,2	ETA
Trifluralina	17,470	2,51	74,9	7,1	232	ETA
Simazina	20,600	1,38	66,4	66,3	93,2	ETA
Atrazina	21,148	6,15	51,4	53,7	155	ETA
Clorpirifos de metil	30,120	3,60	702	69,9	248	ETA
Metalaxil	32,057	5,85	54,8	56,3	26,7	Barragem
	32,028	2,93	55,4	56,3	16,9	ETA

Verifica-se que o amostrador POCIS-Fármaco possuiu uma capacidade de captar pesticidas, semelhante ao amostrador POCIS-Pesticida, no entanto a concentração em que estes pesticidas surgem é inferior à do amostrador POCIS- Pesticidas. A concentração destes compostos na maior parte destes pesticidas é extremamente baixa, sendo ligeiramente superior ao limite de quantificação usando como critério de aceitação a razão sinal/ruído superior a 10.

Os pesticidas detectados na Barragem de Santa Águeda são essencialmente provenientes de plantações agrícolas existentes ao redor da barragem. Muitos deles ainda conseguem ser detectados na ETA de Santa Águeda ultrapassando a barreira dos processos de tratamento das águas.

Relativamente aos pesticidas detectados pelos amostradores passivos, verifica-se que a capacidade de acumulação destes amostradores é elevada. Em relação aos pesticidas detectados na amostragem pontual verifica-se ainda que não houve a identificação de tantos pesticidas como na amostragem passiva. Conclui-se, portanto, que a amostragem pontual e a amostragem passiva são métodos complementares que conduzem à detecção de pesticidas em águas.

4.2.2.2. Cabril

Os amostradores passivos (SPMD, POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco) foram colocados na Barragem e ETA do Cabril, num intervalo de tempo de 2 semanas (4 de Julho a 18 de Julho de 2017). Em cada um destes locais colocaram-se amostradores em duplicado, sempre que possível, com o intuito de quando se procedesse à sua análise, fosse possível fazer uma comparação entre as concentrações obtidas pelos dois amostradores. As tabelas seguintes dizem respeito apenas a valores individuais, sempre que foram identificados a presença de pesticidas captados pelos amostradores passivos.

➤ SPMD

Em cada um dos locais, nomeadamente na ETA e na Barragem do Cabril foram colocados dois amostradores SPMD.

Na tabela 4.9 encontram-se os pesticidas capturados pelo amostrador SPMD na Barragem e na ETA do Cabril.

Tabela 4.9- Pesticidas detectados na Barragem e na ETA do Cabril, usando o amostrador SPMD.

Compostos	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão de confirmação		Razão sinal/ruído “peak- to - peak”	Local de amostragem
			Amostra	Padrão		
Molinato	13,264	109	21,3	25,1	54,7	Barragem
	13,263	14,0	21,8	25,1	47,3	ETA
Trifluralina	17,477	6,7	73,9	75,4	46,5	Barragem
Clorpirifos-metil	30,143	25,6	70,4	69,9	48,9	Barragem
Alacloro	31,318	12,3	81,3	82,3	32,9	Barragem
Metalaxil	31,915	238	57,4	56,7	26,0	Barragem
	31,915	371	55,3	56,7	46,8	ETA

O amostrador SPMD consegue detectar a presença destes compostos, no entanto, na maior parte destes pesticidas a concentração obtida é extremamente baixa, sendo ligeiramente superior ao limite de quantificação usando como critério de aceitação a razão sinal/ruído superior a 10.

➤ POCIS- Pesticidas

O amostrador POCIS-Pesticida não foi colocado em duplicado na ETA e na Barragem do Cabril. Na tabela 4.10 encontram-se os pesticidas capturados pelo amostrador POCIS-Pesticida, na Barragem e na ETA do Cabril.

Tabela 4.10- Pesticidas detectados na Barragem e na ETA do Cabril, usando o amostrador POCIS-Pesticida.

Compostos	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão de confirmação		Razão sinal/ruído “peak- to - peak”	Local de amostragem
			Amostra	Padrão		
Molinato	13,309	6,99	25,3	24,1	25,73	Barragem
	13,285	4,75	23,1	24,1	25,97	ETA
Metalaxil	31,920	22,9	55,6	56,3	27,26	Barragem
	31,915	11,7	55,8	56,3	27,70	ETA

Verifica-se que o número de pesticidas captados pelo amostrador POCIS-Pesticida foi inferior ao do amostrador SPMD, sendo que em ambos os amostradores é comum o aparecimento dos pesticidas Molinato e Metalaxil

O amostrador POCIS-Pesticida consegue detectar a presença destes pesticidas, no entanto, estes surgem em concentrações extremamente baixas, sendo ligeiramente superior ao limite de quantificação usando como critério de aceitação a razão sinal/ruído superior a 10.

➤ POCIS- Fármaco

O amostrador POCIS-Fármaco, foi colocado em duplicado, na ETA e na Barragem do Cabril.

Na tabela 4.11 encontram-se os pesticidas capturados pelo amostrador POCIS-Fármaco, na Barragem e na ETA do Cabril.

Tabela 4.11- Pesticidas detectados na Barragem e na ETA do Cabril, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

Compostos	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão de confirmação		Razão sinal/ruído “peak- to - peak”	Local de amostragem
			Amostra	Padrão		
Molinato	13,200	4,05	22,3	24,1	23,57	Barragem
	13,285	3,61	20,1	24,1	14,67	ETA
Metalaxil	32,056	8,78	53,5	56,3	38,89	Barragem
	32,070	4,39	54,3	56,3	18,67	ETA

Na tabela 4.11 verifica-se que os pesticidas Molinato e Metalaxil, foram ambos detectados na ETA e na Barragem do Cabril. Os pesticidas detectados por este amostrador POCIS-Fármaco, também tinham sido detectados pelo amostrador POCIS-Pesticida. No entanto a concentração dos pesticidas obtidos pelo POCIS-Pesticida é superior à do POCIS-Fármaco.

É de salientar que os resultados obtidos pelo uso de amostradores passivos na ETA e na Barragem do Cabril, não corresponde aos resultados obtidos pela amostragem pontual. Verifica-se que os amostradores passivos apresentam uma grande capacidade acumulativa de pesticidas, permitindo a identificação de alguns pesticidas que se encontram nestes locais de interesse, mas em concentrações vestigiais. Em relação à amostragem pontual é possível concluir que os amostradores passivos possuem uma capacidade muito superior que permite a detecção de pesticidas.

4.2.2.3. Reservatório dos Olivais

Os amostradores passivos (SPMD, POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco) foram colocados no Reservatório dos Olivais durante 2 semanas (20 de Janeiro a 3 de Fevereiro de 2017). Durante este intervalo de exposição colocaram-se amostradores em duplicado, sempre que possível. As tabelas seguintes dizem respeito a valores individuais, sempre que foi identificada a presença de pesticidas captados pelos amostradores passivos.

➤ SPMD

Durante o período de amostragem no Reservatório dos Olivais colocaram-se dois amostradores SPMD.

Na tabela 4.12 encontram-se os pesticidas capturados pelo amostrador SPMD, no Reservatório dos Olivais.

Tabela 4.12- Pesticidas detectados no Reservatório dos Olivais, usando o amostrador SPMD.

Compostos	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão de confirmação		Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
			Amostra	Padrão	
Metalaxil	32,060	519	55,8	56,5	114,88
Endossulfão beta	52,881	28,6	84,4	86,2	25,79

O amostrador SPMD consegue capturar a presença do pesticida Molinato e do Metalaxil, no entanto, a concentração obtida é extremamente baixa, ou seja, estes pesticidas encontram-se em concentrações vestigiais.

➤ POCIS- Pesticida

Durante o período de tempo em que se procedeu à monitorização dos pesticidas no Reservatório dos Olivais, colocaram-se dois amostradores do POCIS-Pesticida no local. Na tabela 4.13 encontram-se os pesticidas capturados pelo amostrador POCIS-Pesticida, no Reservatório dos Olivais.

Tabela 4.13- Pesticidas detectados no Reservatório dos Olivais, usando o amostrador POCIS-Pesticida.

Compostos	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão de confirmação		Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
			Amostra	Padrão	
Simazina	20,650	1,58	62,1	64,6	31,9
Terbutilazina	22,625	43,4	22,4	26,5	123

Na tabela 4.13 verifica-se a captação de diferentes pesticidas através do uso do amostrador POCIS-Pesticida, quando comparado com o amostrador SPMD. Estes resultados comprovam ainda a elevada capacidade que o amostrador POCIS-Pesticida tem para captar compostos triazínicos.

➤ POCIS- FÁRMACO

Durante a monitorização de pesticidas no Reservatório dos Olivais apenas foi colocado um amostrador POCIS-Fármaco.

Na tabela 4.14 encontram-se os pesticidas capturados pelo amostrador POCIS-Fármaco, no Reservatório dos Olivais.

Tabela 4.14- Pesticidas detectados no Reservatório dos Olivais, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

Compostos	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão de confirmação		Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
			Amostra	Padrão	
Simazina	20,650	16,0	62,7	64,6	25,5
Atrazina	21,148	30,3	56,5	55,7	33,7
Terbutilazina	22,630	66,6	27,0	27,4	76,6

Na tabela 4.14 verifica-se que o POCIS-Fármaco permite a detecção de compostos triazinicos e do Alacloro. Sendo que estes pesticidas foram detectados em maiores concentrações do que os anteriormente obtidos pelo POCIS-Pesticida.

Em conclusão, verifica-se que os resultados obtidos pelos amostradores passivos foram superiores aos resultados obtidos pela amostragem pontual. Na amostragem pontual não foram detectados vestígios de qualquer pesticida. Concluiu-se ainda que o poder acumulativo dos amostradores passivos é importante na monitorização de pesticida em águas.

4.3. Outros Compostos Orgânicos

A análise de compostos orgânicos desconhecidos em amostras de água foi efectuada por GC/MS, em modo *full scan* (ponto 3.3.1.2.). No caso das amostras pontuais, foi necessário uma extracção líquido-líquido antes da análise cromatográfica (ponto 3.3.4.2). No caso dos amostradores passivos foi necessário uma extracção prévia pelo sistema ASE. A identificação de cada composto orgânico foi obtida através de uma pesquisa numa biblioteca de espectros de massa. O nível de confiança associado a esta identificação é classificado como tentativa de identificação (T), tal como indicado no ponto 3.3.1.2.


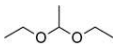



4.3.1. Amostragem pontual de água

A colheita pontual de amostras de água foi efectuada sempre que foram colocados os amostradores passivos em estudo em diversos pontos de amostragem. Posteriormente, foi efectuada uma colheita pontual nos mesmos pontos de amostragem, na altura em que se retiraram os amostradores passivos. As amostras de água foram depois extraídas por extracção líquido-líquido e analisadas por GC/MS, em modo *full scan*.

4.3.1.1. Santa Águeda

A amostragem pontual de água na Barragem e na ETA de Santa Águeda foi realizada no dia 4 de Julho (colocação dos amostradores passivos) e no dia 18 de Julho de 2017 (remoção dos amostradores passivos). A tabela 4.15 representa os compostos detectados na amostra de água retirada da Barragem de Santa Águeda, no dia da colocação dos amostradores passivos.

Tabela 4.15- Compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da colocação dos amostradores passivos, na Barragem de Santa Águeda.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/L)	Razão sinal/ruído “peak- to -peak”
heptano		9,830	1,3	26,81
dietil acetal acetaldeido		11,241	1,0	28,65
tetracloroetileno		14,657	0,7	18,80
α-pineno		20,650	1,3	26,10
3-careno		24,023	1,0	25,07

Resultados e Discussão

Na tabela 4.15 verifica-se a existência de compostos organoclorados e hidrocarbonetos. Os compostos α -pineno e 3-careno são terpenos que se encontram em árvores coníferas, como o pinheiro, o qual é bastante abundante à volta da Barragem de Santa Águeda.

A tabela 4.16 indica os compostos obtidos na amostra de água da ETA de Santa Águeda, no dia da colocação dos amostradores.

Tabela 4.16- Compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da colocação dos amostradores passivos, na ETA de Santa Águeda.


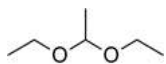


Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra ($\mu\text{g/L}$)	Razão sinal/ruído “peak-to-peak”
1-cloro-2-propanona		9,294	0,7	97,48
3-cloro-2-metil-1-buteno		9,677	2,7	374,91
heptano		9,826	0,5	38,47
bromodiclorometano		10,127	0,5	61,44
dicloroacetoneitrilo		10,610	0,2	26,89
2-clorometil-1-buteno		11,205	0,5	88,72
dietil acetal acetaldeido		11,227	0,7	92,40
dibromoclorometano		13,980	0,2	28,0
4-cloro-2-metil-2-butanol		14,391	0,3	33,13
tetracloroetileno		14,655	0,3	34,54
2,3-dicloro-2-metilbutano		15,227	1,8	235,66
1,1,1-tricloro-2-propanona		16,262	0,6	85,33
(cis/trans)-1,1-dicloro-2,3-dimetilciclopropano		18,159	0,2	20,79
2-cloro-1,3-ciclopentanodiona		23,204	0,9	96,75
2,3-dicloro-2-metilpropanal		24,787	0,8	98,02
2-cloro-5-fluorpirazina		29,005	1,5	106,55
(E ou Z)-2-decenal		30,169	0,4	22,41

Na ETA de Santa Águeda é possível observar-se a existência de diversos compostos organoclorados, os quais são subprodutos resultantes do processo de desinfecção das águas com cloro.

Para além da colheita de água que houve no dia da colocação dos amostradores passivos, foi ainda realizada uma colheita pontual nos mesmos pontos de amostragem (ETA e Barragem), na altura em que se retiraram os amostradores passivos.

A tabela 4.17 indica os compostos obtidos na amostra de água da Barragem de Santa Águeda, no dia da remoção dos amostradores.

Tabela 4.17- Compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da remoção dos amostradores passivos, na Barragem de Santa Águeda.

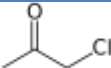
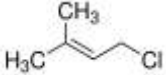


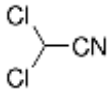
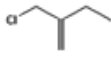
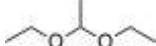
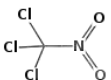

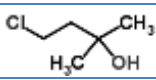
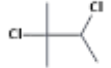
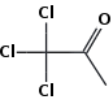
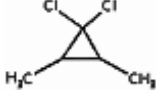
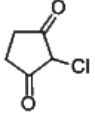
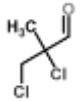
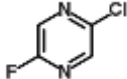
Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/L)	Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
heptano		9,717	2,2	79,95
dietil acetal acetaldeído		11,175	0,6	26,51
α-pineno		20,614	1,2	30,65
3-careno		24,010	0,9	28,34

Todos os compostos detectados foram idênticos aos que também tinham sido detectados na amostra colhida aquando a colocação dos amostradores passivos na Barragem de Santa Águeda.

A tabela 4.18 indica os compostos orgânicos obtidos na amostra de água da ETA de Santa Águeda, no dia da remoção dos amostradores.

Resultados e Discussão

Tabela 4.18- Compostos orgânicos detectados na amostra de água no dia da remoção dos amostradores passivos, na ETA de Santa Águeda.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/L)	Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
1-cloro-2-propanona		9,223	0,4	43,25
3-cloro-2-metil-1-buteno		9,592	4,3	489,78
heptano		9,733	1,3	109,78
bromodiclorometano		10,033	0,6	64,60
dicloroacetoneitrilo		10,528	0,2	19,67
2-clorometil-1-buteno		11,130	0,7	74,27
dietil acetal acetaldedo		11,177	0,4	41,93
tricloronitrometano		13,282	0,2	15,41
dibromoclorometano		13,921	0,2	20,60
4-cloro-2-metil-2-butanol		14,336	0,3	26,12
2,3-dicloro-2-metilbutano		15,181	2,3	191,23
1,1,1-tricloro-2-propanona		16,228	0,2	28,64
(cis/trans)-1,1-dicloro-2,3-dimetilciclopropano		19,439	0,7	48,33
2-cloro-1,3-ciclopentanodiona		23,167	0,8	63,81
2,3-dicloro-2-metilpropanal		27,773	0,2	21,96
2-cloro-5-fluorpirazina		28,967	1,5	65,13


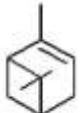
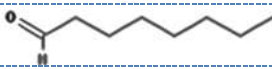


Os compostos detectados são na sua maioria subprodutos do processo de desinfecção da água na ETA de Santa Águeda com cloro.

4.3.1.2. Cabril

A amostragem pontual de água na Barragem e na ETA do Cabril foi realizada no dia 4 de Julho (colocação dos amostradores passivos) e no dia 18 de Julho de 2017 (remoção dos amostradores passivos).

A tabela 4.19 representa os compostos detectados na amostra de água retirada da Barragem do Cabril, no dia da colocação dos amostradores passivos.

Tabela 4.19- Compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da colocação dos amostradores passivos, na Barragem do Cabril.

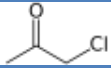
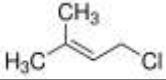




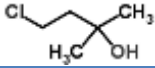
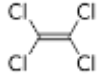
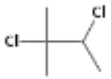
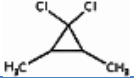
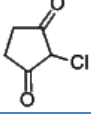

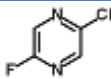
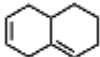
Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/L)	Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
heptano		9,823	1,5	23,24
α -pineno		20,649	0,8	21,10
decanal		29,099	0,2	18,09
(E ou Z) 2-decenal		30,166	0,2	16,03
(E ou Z) 2-undecenal		31,828	0,2	20,56

Os compostos detectados na Barragem do Cabril foram um terpeno (α -pineno), devido à proximidade de pinheiros na zona da barragem, e ainda alguns aldeídos que também se encontram na natureza, em plantas.

A tabela 4.20 indica os compostos detectados na amostra de água retirada da ETA do Cabril, no dia da colocação dos amostradores passivos.

Resultados e Discussão


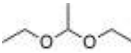

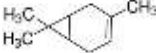
Tabela 4.20- Compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da colocação dos amostradores passivos, na ETA do Cabril.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/L)	Razão sinal/ruído "peak-to-peak"
1-cloro-2-propanona		9,297	0,4	69,57
3-cloro-2-metil-1-buteno		9,678	3,3	639,03
heptano		9,829	0,4	61,58
bromodiclorometano		10,132	0,4	59,84
2-clorometil-1-buteno		11,205	1,0	116,10
dibromoclorometano		13,979	0,2	32,89
4-cloro-2-metil-2-butanol		14,389	0,3	49,97
tetracloroetileno		14,657	0,2	35,21
2,3-dicloro-2-metilbutano		15,228	1,8	293,64
(cis/trans)-1,1-dicloro-2,3-dimetilciclopropano		19,470	0,5	66,15
2-cloro-1,3-ciclopentanodiona		23,200	1,0	137,35
2,3-dicloro-2-metilpropanal		25,048	0,7	44,26
2-cloro-5-fluorpirazina		29,001	0,7	144,44
1,2,3,5,8,8a-hexahidronaftaleno		29,08	0,6	46,53

Os compostos detectados na ETA do Cabril são na sua maioria compostos organoclorados resultantes do processo de desinfecção da água com cloro.

A tabela 4.21 indica os compostos detectados na amostra de água retirada da Barragem do Cabril, no dia da colocação dos amostradores passivos.






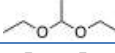

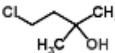

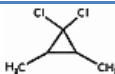



Tabela 4.21- Compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da remoção dos amostradores passivos, na Barragem do Cabril.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/L)	Razão sinal/ruído “peak- to -peak”
heptano		9,709	1,5	35,05
diethyl acetal acetaldeído		11,175	0,8	13,86
α-pineno		20,611	0,2	16,64
3-careno		24,004	0,2	16,23

Nesta amostra verificou-se a presença de dois terpenos já referidos na tabela 4.19.

A tabela 4.22 indica os compostos detectados na amostra de água retirada da ETA do Cabril, no dia da colocação dos amostradores passivos.

Tabela 4.22- Compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da remoção dos amostradores passivos, na ETA do Cabril.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/L)	Razão sinal/ruído “peak- to -peak”
1-cloro-2-propanona		9,221	0,2	17,99
3-cloro-2-metil-1-buteno		9,588	3,8	249,611
heptano		9,730	1,3	54,88
bromodichlorometano		10,029	0,3	20,07
2-clorometil-1-buteno		11,127	0,4	27,35
diethyl acetal acetaldeído		11,175	0,3	20,81
dibromoclorometano		13,915	0,2	10,74
4-cloro-2-metil-2-butanol		14,330	0,3	13,25
2,3-dicloro-2-metilbutano		15,176	2,0	96,02
(cis/trans)-1,1-dicloro-2,3-dimetilciclopropano		19,47	0,5	18,07
2-cloro-1,3-ciclopentanodiona		23,156	0,7	34,76
2,3-dicloro-2-metilpropanal		25,028	0,2	13,20
2-cloro-5-fluorpirazina		28,952	1,5	35,33

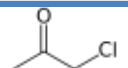
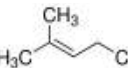


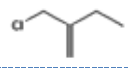

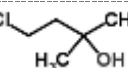
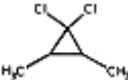
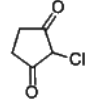
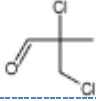
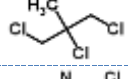

Resultados e Discussão

Nesta amostra continuam a ser detectados compostos organoclorados resultantes do processo de desinfecção das águas.

4.3.1.3. Reservatório dos Olivais

Na tabela 4.23 encontram-se os resultados referentes ao dia da colocação e da remoção dos amostradores passivos do Reservatório dos Olivais. Nesta tabela apenas se encontram representados os compostos que surgiram quer no dia da colocação quer no dia da remoção dos amostradores.

Tabela 4.23- Compostos orgânicos detectados na amostra de água, no Reservatório dos Olivais.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/L)	Razão sinal/ruído "peak-to-peak"
1-cloro-2-propanona		9,580	3,5	416,85
3-cloro-2-metil-1-buteno		9,962	14,5	1088,92
bromodiclorometano		10,429	2,4	168,23
dicloroacetoneitrilo		10,934	0,8	50,87
2-clorometil-1-buteno		11,571	1,6	120,80
dibromoclorometano		14,434	1,5	85,90
4-cloro-2-metil-2-butanol		14,838	2,3	133,84
(cis/trans)-1,1-dicloro-2,3-dimetilciclopropano		20,044	1,8	75,83
2-cloro-1,3-ciclopentanodiona		23,647	10,1	525,55
2,3-dicloro-2-metilpropanal		25,236	0,6	39,46
1,2,3-tricloro-2-metilpropano		25,490	0,9	64,08
2-cloro-5-fluorpirazina		29,223	2,8	531,05

Os compostos detectados são essencialmente compostos organoclorados, resultantes do processo de desinfecção da água.

4.3.2. Utilização de Amostradores Passivos em áreas de interesse da EPAL

Os amostradores passivos, nomeadamente o SPMD, o POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco, foram colocados em locais de interesse para a EPAL, com a finalidade de captar compostos orgânicos desconhecidos existentes nas zonas de captação de água, nas Estações de tratamento de água e nos reservatórios de água. O procedimento de extracção de compostos orgânicos captados pelos amostradores passivos encontra-se descrito em 3.3.3.1. Nos extractos orgânicos obtidos é necessária a adição de 50 µL da solução padrão de injeção e 100 µL da solução de padrões internos deuterados, como descrito no ponto 3.3.3.2. Posteriormente, os extractos orgânicos foram analisados por GC/MS em modo *full scan*.

Neste processo de monitorização de compostos orgânicos usando amostradores passivos foi também realizado um ensaio em branco dos amostradores passivos. O ensaio em branco foi realizado usando amostradores novos colocados na terra de diatomáceas, tendo sido efectuada a sua extracção no sistema ASE, nas mesmas condições experimentais. Estes resultados apenas serviram para demonstrar possíveis interferentes nos amostradores passivos que pudessem influenciar a análise cromatográfica.

4.3.2.1. Santa Águeda

Os amostradores passivos (SPMD, POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco) foram colocados na Barragem e na ETA de Santa Águeda, num intervalo de tempo de 2 semanas (4 de Julho a 18 de Julho de 2017). Em cada um destes locais colocaram-se amostradores em duplicado, com o intuito de fazer uma comparação entre as concentrações obtidas pelos dois amostradores.

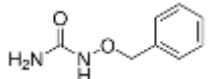
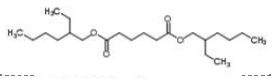

➤ POCIS- Pesticida

Na ETA e na Barragem de Santa Águeda foram colocados dois amostradores POCIS-Pesticida.

A tabela 4.24 indica os compostos detectados na Barragem de Santa Águeda, usando o amostrador POCIS-Pesticida.

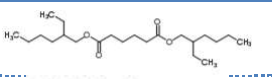
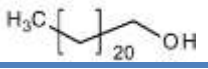
Resultados e Discussão

Tabela 4.24- Compostos orgânicos detectados na Barragem de Santa Águeda, usando o POCIS-Pesticida.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
(fenilmetoxi)-ureia		28,36	76,1	146,76
Bis-(2-etilhexil) adipato		37,375	8,5	26,92
docosanol		43,79	16,5	39,38

Na Tabela 4.25 encontra-se os compostos detectados na ETA de Santa Águeda, usando o amostrador POCIS-Pesticida.

Tabela 4.25- Compostos orgânicos detectados na ETA de Santa Águeda, usando o POCIS-Pesticida.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
Bis-(2-etilhexil) adipato		37,375	10,6	26,58
docosanol		43,791	15,3	42,86

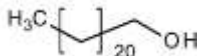
Desconhece-se a proveniência dos compostos detectados com o amostrador POCIS-Pesticida na ETA e na Barragem de Santa Águeda.

➤ POCIS- Fármaco

Na ETA e na Barragem de Santa Águeda apenas foi colocado um amostrador POCIS-Fármaco.



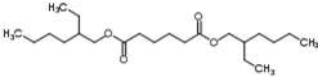
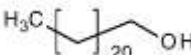
Os compostos capturados pelo amostrador POCIS-Fármaco na Barragem de Santa Águeda encontram-se na tabela 4.26.

Tabela 4.26- Compostos orgânicos detectados na Barragem de Santa Águeda, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
docosanol		43,79	13,5	31,24

A tabela 4.27 indica os compostos detectados na ETA de Santa Águeda, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

Tabela 4.27- Compostos orgânicos detectados na ETA de Santa Águeda, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
1,1,2,2-tetracloroeteno		20,298	4,5	25,59
(2,2-dicloroetil)-benzeno		30,001	3,9	31,28
Bis-(2-etilhexil) adipato		37,384	13,6	24,66
docosanol		43,795	21,5	33,96

Na ETA de Santa Águeda foram detectados 2 compostos organoclorados resultantes do processo de desinfecção da água com cloro. Desconhece-se a origem dos restantes compostos.

4.3.2.2. Cabril

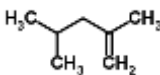
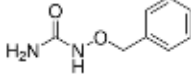
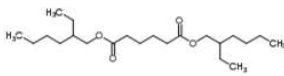

Os amostradores passivos (SPMD, POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco) foram colocados na Barragem e na ETA do Cabril, num intervalo de tempo de 2 semanas (4 de Julho a 18 de Julho de 2017). Em cada um destes locais colocaram-se amostradores em duplicado, com o intuito de fazer uma comparação entre as concentrações obtidas pelos dois amostradores.

Resultados e Discussão

➤ POCIS- Pesticida

Apenas foi colocado um POCIS-Pesticida, apenas foi possível uma colocação no terreno, assim sendo esta análise não tem duplicado. A tabela 4.28 indica os compostos detectados pelo amostrador POCIS-Pesticida na Barragem do Cabril.



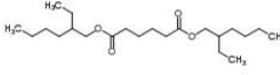
Tabela 4.28- Compostos orgânicos detectados na Barragem do Cabril, usando o amostrador POCIS-Pesticida.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
2,4-dimetil-1-hepteno		17,118	48,3	168
(fenilmetoxi)-ureia		28,356	1145	211
Bis-(2-etilhexil) adipato		37,38	10,6	26,4
docosanol		43,791	23,4	34,15

Na Barragem do Cabril foram detectados dois ésteres de ácidos gordos. Desconhece-se a proveniência dos compostos detectados.

A tabela 4.29 indica os compostos orgânicos detectados na ETA do Cabril, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

Tabela 4.29- Compostos orgânicos detectados na ETA do Cabril, usando o amostrador POCIS-Pesticida.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
1,1,2,2-tetracloroeteno		20,265	4,5	40,53
α-pineno		21,413	5,1	61,74
Bis-(2-etilhexil) adipato		37,376	54,4	132,70

Na ETA do Cabril foi detectado o aparecimento de um composto organoclorado resultante do processo de desinfecção da água com cloro.

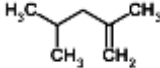
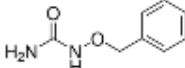
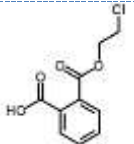
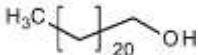
Foi detectado um éster de ácido gordo. O α -pineno é um terpeno característico da proximidade de pinheiros na zona de captação localizada na Barragem do Cabril.

➤ POCIS- Fármaco

Na ETA e na Barragem do Cabril foram colocados dois amostradores POCIS-Fármaco.

A tabela 4.30 indica os compostos detectados na Barragem do Cabril, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

Tabela 4.30 Compostos orgânicos detectados na Barragem do Cabril, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

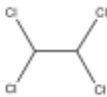
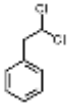
Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra ($\mu\text{g}/\text{amostrador}$ passivo)	Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
2,4-dimetil-1-hepteno		17,118	25,1	149,41
(fenilmetoxi)-ureia		28,356	35,6	173,23
Mono-(2-cloroetil) éster ftálico		37,38	25,9	225,64
docosanol		43,791	15,3	18,84

Desconhece-se a proveniência dos compostos detectados na Barragem do Cabril com este amostrador passivo.

A tabela 4.31 indica os compostos detectados na ETA do Cabril, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

Resultados e Discussão

Tabela 4.31- Compostos orgânicos detectados na ETA do Cabril, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/amostrador passivo)	Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
1,1,2,2-tetracloroetano		20,265	4,5	20,76
(2,2-dicloroetil)-benzeno		30,006	6,1	42,6

Os compostos detectados são resultantes do processo de desinfecção da água com cloro.

4.3.2.3. Reservatório dos Olivais

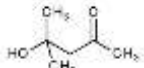


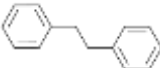

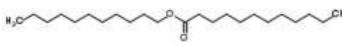
Os amostradores passivos (SPMD, POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco) foram colocados no Reservatório dos Olivais, num intervalo de tempo de 2 semanas (20 de Janeiro a 3 de Fevereiro de 2017). Colocaram-se amostradores em duplicado, com o intuito de fazer uma comparação entre as concentrações obtidas pelos dois amostradores.

➤ POCIS- Pesticida

No Reservatório dos Olivais foram colocados dois amostradores POCIS-Pesticida.

A tabela 4.32 indica os compostos detectados no Reservatório dos Olivais, usando o amostrador POCIS-Pesticida.

Tabela 4.32- Compostos orgânicos detectados no Reservatório dos Olivais, usando o amostrador POCIS-Pesticida.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/L)	Razão sinal/ruído “peak- to -peak”
4-hidroxi-4-metil-2-pentanona		17,114	10,4	44,24
1,1,2,2-tetracloroetano		20,201	11,1	61,54
(2,2-dicloroetil)-benzeno		30,001	5,7	117,84
bibenzil		34,558	5,1	141,40
Éster metílico do ácido oleico		40,435	12,6	58,68
éster undecílico		43,585	75,2	614,04

Os três primeiros compostos são formados pelo processo de desinfecção da água com cloro, durante o qual ocorrem reacções de oxidação e de cloração dos compostos orgânicos.


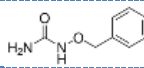


Os dois ésteres são provenientes do uso de massa lubrificantes no sistema de abastecimento de água.

➤ POCIS- Fármaco

No Reservatório dos Olivais apenas foi possível colocar um amostrador POCIS-Fármaco.

A tabela 4.33 indica os compostos detectados no Reservatório dos Olivais, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

Tabela 4.33- Compostos orgânicos detectados no Reservatório dos Olivais, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração na amostra (µg/L)	Razão sinal/ruído “peak- to -peak”
1,1,2,2-tetracloroetano		20,283	1,4	14,99
(fenilmetoxi)-ureia		28,375	25,7	730,46
(2,2-dicloroetil)-benzeno		30,006	3,9	30,6
mono-(2-cloroetil) éster ftálico		38,823	9,1	60,18

No Reservatório dos Olivais foi possível a detecção de dois compostos organoclorados resultantes do processo de desinfecção da água com cloro. A presença de um ftalato é devido ao uso de materiais orgânicos no sistema de abastecimento de água.

Foi possível verificar-se, que todos os cromatogramas obtidos para a ETA de Santa Águeda e ETA do Cabril, a existência de ácidos gordos ou ácidos minerais (por exemplo: lubrificantes) no tempo de retenção entre os 45-48 minutos.

A análise de compostos desconhecidos capturados pelo amostrador SPMD e analisados por GC/MS, em modo *full scan*, demonstrou a presença de muitos picos cromatográficos, maioritariamente componentes da membrana SPMD. O método de extracção destes compostos pelo sistema ASE deverá ainda ser optimizado em estudos posteriores.







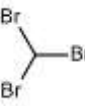
4.4. Compostos orgânicos voláteis

Como mencionado (ponto 3.3.1.3.), efectuou-se um estudo de compostos orgânicos voláteis na água de consumo, nomeadamente de trihalometanos e haletos de alquilo por SPME-GC/MS, no modo *full scan*, permitindo desta forma também conhecer outros subprodutos de desinfecção que surgem na água de consumo.

4.4.1. Ensaio em água

Inicialmente, fez-se um ensaio prévio para verificar a existência de trihalometanos e haletos de alquilo em amostras de água de consumo, por GC associado ao *headspace*, com um detector de captura electrónica (ECD). A coluna cromatográfica usada foi uma coluna capilar HP-5 (fenilmetilsiloxano), 30 m × 0,25 mm x 0,25 µm. As concentrações encontradas encontram-se na tabela 4.34.

Tabela 4.34- Resultados obtidos por GC associado ao *headspace* para a água de consumo.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Concentração (µg/L)
clorofórmio		3.137	23.4
tetracloroeto de carbono		3.593	<0.1
tricloroetileno		4.100	<0.1
bromodiorometano		4.191	13.3
dibromoclorometano		5.486	8.6
tetracloroetileno		5.732	<0.1
bromofórmio		7.111	2.9








Na tabela 4.34 verifica-se então que a concentração da maior parte dos compostos, nesta amostra de água, é insignificante. É de salientar que o Clorofórmio é o que apresenta maior concentração derivado dos processos de desinfecção das águas de consumo.

Resultados e Discussão

Posteriormente usou-se o método de SPME-GC/MS, no modo *full scan* como referido anteriormente, para analisar uma amostra de água ultrapura fortificada com um padrão de trihalometanos e haletos de alquilo. A coluna cromatográfica usada foi uma coluna capilar DB-VRX, 60 m x 0,320 mm x 1,80 µm.




A tabela 4.35 indica os resultados obtidos nesta amostra.

Tabela 4.35- Parâmetros medidos no SPME-GC/MS para o padrão dos THMs.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Iões monitorizados (m/z)	Razão sinal/ruído "peak- to -peak"
clorofórmio		7.28	83 + 85	13202,61
tetracloro de carbono		8.4	117 +119+121	145,18
tricloroetileno		9.06	130 +132+95	1908,3
bromodichlorometano		9.11	83 +85+129	1014,23
dibromoclorometano		11.07	129 +127+131	1245,50
tetracloroetileno		11.56	166 +164+168	684,04
bromofórmio		13.02	173 +171+175	1297,53

Os resultados foram de encontro aos previstos, nomeadamente, o facto da fibra conseguir captar os mesmos compostos que são detectados pelo método GC-ECD associada à técnica de *Headspace*. Procedeu-se então à análise de uma amostra de água de consumo, de modo a identificar os compostos (THMs e haletos de alquilo) presentes nesta.

Tabela 4.36- Parâmetros medidos no SPME-GC/MS para a amostra de água da torneira.

Composto	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Iões monitorizados (m/z)	Razão sinal/ruído “peak- to - peak”
Clorofórmio		8.07	83+ 85	121,18
Bromodiclorometano		9.93	83+85+129	39,90
Dibromoclorometano		11.65	129+127+131	10,03

Como se pode observar pela tabela 4.36 apenas alguns dos compostos de interesse são observáveis por SPME-GC/MS. Alguns compostos como o Tetracloreto de carbono, o Tricloroetileno e o Tetracloroeteno não aparecem, à semelhança do que sucedeu com o ECD associada à técnica de *headspace*. O Bromofórmio foi o único composto detectado por HS-GC/ECD que não foi detectado por SPME-GC/MS em modo *full scan*. Isto pode ser explicado pela baixa concentração do composto na amostra de água (2,9 µg/L).

A identificação de compostos orgânicos voláteis por SPME-GC/MS permitiu confirmar que esta metodologia poderia ser usada para a detecção dos mesmos compostos e outros de características semelhantes, que pudessem ser captados pelos amostradores passivos, como é o caso do SPMD.

4.4.2. Ensaio com o amostrador SPMD em água

Antes de se proceder à análise da água da torneira com o amostrador SPMD foi efectuado em primeiro lugar um ensaio em branco, em que se colocou o amostrador SPMD, num vial para verificar possíveis interferentes que podessem surgir na pesquisa de VOCs por SPME-GC/MS em modo *full scan*.

O gráfico 4.26 indica os compostos que se encontram presentes na membrana do amostrador SPMD.

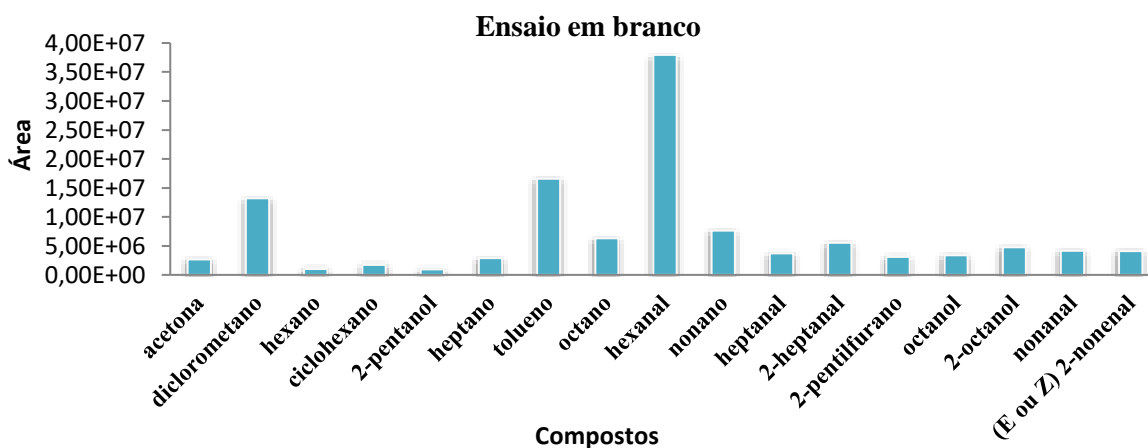






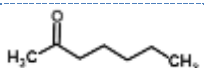
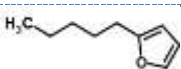

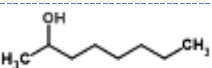
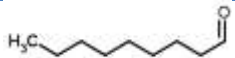
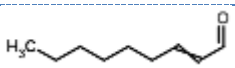


Gráfico 4.26- Compostos detectados pelo SPME-GC/MS, no ensaio em branco com o amostrador SPMD.

Apesar de o amostrador SPMD ser novo, o amostrador já apresenta alguns interferentes próprios, que são provenientes da própria constituição da membrana.

Tabela 4.37- Compostos presentes no amostrador SPMD branco, estrutura química e respectivos tempos de retenção.

Compostos	Estrutura	Tempo de retenção (min)
acetona	<chem>CC(=O)C</chem>	5,595
diclorometano	<chem>ClCCl</chem>	6,245
hexano	<chem>CCCCCC</chem>	7,65
ciclohexano	<chem>C1CCCCC1</chem>	9,105
2-pentanol	<chem>CCC(O)CC</chem>	9,311

heptano		9,729
tolueno		11,293
octano		11,559
hexanal		11,622
nonano		13,247
heptanal		13,375
2-heptanal		14,473
2-pentilfurano		14,956
octanol		15,174
2-octanol		16,362
nonanal		17,109
(E ou Z)-2-nonenal		18,431

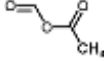



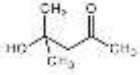

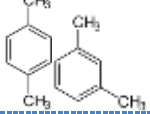


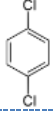



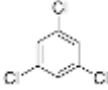

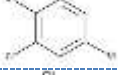


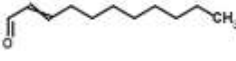
Perante estes resultados, considerou-se nas análises seguintes que apenas se expressaria a presença de alguns destes compostos em água desde que a sua área seja cinco vezes superior à área que se detectou no ensaio em branco.

Posteriormente, um outro amostrador passivo SPMD foi inserido numa tina com 4 L de água da torneira, em que a água permaneceu sob agitação constante, durante 16 horas. No fim deste tempo o amostrador SPMD foi retirado e analisado pelo método SPME-GC/MS, em modo full scan, para a pesquisa de compostos orgânicos voláteis.

A tabela 4.38 indica os compostos captados pelo amostrador SPMD, quando exposto à água da torneira.

Resultados e Discussão

Tabela 4.38- Compostos orgânicos voláteis detectados na amostra de água da torneira exposta ao amostrador SPMD.

Compostos	Estruturas	Tempo de retenção (min)	Área	Razão sinal/ruído "peak- to -peak"
Acetato de formil		7,119	9645387	38,53
clorofórmio		8,034	5293400	45,83
bromodiclorometano		9,896	5598404	48,28
tetracloroetileno		12,027	4860971	36,25
4-hidroxi-4-metil-2-pentanona		12,42	1024060	10,28
etilbenzeno		12,93	1323489	10,67
mistura de p- e m-xileno *		13,125	3912912	28,74
ácido hexanóico		14,135	5519676	45,36
1,3-diclorobenzeno*		15,753	8019644	55,13
1,4-diclorobenzeno *		15,844	55685746	214,04
1,2-diclorobenzeno*		16,358	14759737	94,38
3,3,5-trimetilciclohexanona		16,419	16342085	105,15
undecano		16,827	6239501	40,04
1,3,5-triclorobenzeno*		18,484	2669139	19,99
decanal		19,187	7092043	59,13
1,2,4- triclorobenzeno *		19,441	6857126	44,91
1,2,3-triclorobenzeno *		20,295	4024916	26,60
(E ou Z)-2-decenal		20,623	13181382	106,88
(E ou Z)-2-undecenal		22,931	11388162	75,68

*- A identificação do composto foi efectuada de acordo com o espectro de massas e o tempo de retenção do composto obtido com um padrão puro, nas mesmas condições de análise - Identificação Positiva.

A identificação dos compostos foi efectuada por comparação do espectro de massas com uma biblioteca de espectros de massa.

Os compostos indicados com * foram ainda identificados por comparação do tempo de retenção com uma solução padrão contendo esses compostos. Essa identificação é positiva no que respeita o seu nível de confiança.

Pode-se concluir que o amostrador SPMD possui uma boa capacidade de acumulação/captação de compostos orgânicos voláteis, permitindo identificar de forma inequívoca a presença da maioria dos compostos referidos.

A maioria dos compostos detectados são subprodutos de desinfecção da água com cloro. Outros compostos como o etilbenzeno e os xilenos são provenientes de uma contaminação com massas lubrificantes usadas no sistema de abastecimento de água.

4.4.4. Utilização do amostrador passivo SPMD em áreas de interesse da EPAL

Os amostradores SPMD usados na monitorização de compostos orgânicos voláteis foram colocados em algumas áreas de interesse para a EPAL, de forma a se efectuar a monitorização desses compostos. Durante este intervalo de exposição colocaram-se amostradores em duplicado, sempre que possível. O amostrador foi colocado em duplicado, com o intuito de quando se procedesse à sua análise fosse possível fazer uma comparação entre as concentrações obtidas pelos dois amostradores.

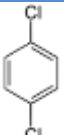
No fim do tempo de exposição, o amostrador SPMD foi analisado por SPME-GC/MS, em modo *full scan*.

As tabelas seguintes dizem respeito a valores individuais, sempre que foram identificados a presença de compostos orgânicos voláteis captados pelo amostrador SPMD.

4.4.4.1. Santa Águeda

O amostrador SPMD foi colocado na Barragem e na ETA de Santa Águeda com o objectivo de capturar compostos orgânicos voláteis. Este amostrador passivo foi exposto durante o período de duas semanas consecutivas (4 de Julho a 18 de Julho de 2017), na ETA e na Barragem de Santa Águeda. Os compostos capturados pelo amostrador SPMD, na Barragem de Santa Águeda, encontram-se na tabela 4.39.

Tabela 4.39- Compostos detectados na Barragem de Santa Águeda.


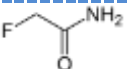

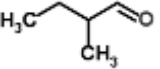


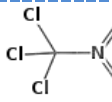

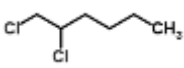
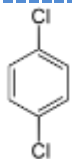
Composto	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Áreas	Razão sinal/ruído "peak-to-peak"
1,4-diclorobenzeno *		15,971	937068	14,21

*- A identificação do composto foi efectuada de acordo com o espectro de massas e o tempo de retenção do composto obtido com um padrão puro, nas mesmas condições de análise - Identificação Positiva.

Na Barragem de Santa Águeda foi detectado pelo amostrador SPMD um composto organoclorado. O composto detectado na barragem pode ser contaminante industrial ou de uso doméstico.

A tabela 4.40 indica os compostos detectados na ETA de Santa Águeda.

Tabela 4.40- Compostos detectados na ETA de Santa Águeda.

Composto	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Áreas	Razão sinal/ruído "peak- to - peak"
clorofórmio		8,066	1574887	53,31
2-fluoracetamida		9,075	746153	18,96
1-hepteno		9,594	242535	11,43
2-metilbutanal		9,758	845470	36,40
bromodiclorometano		9,931	926837	38,55
1-cloropentano		10,863	451974	20,83
tricloronitrometano		11,451	1457612	46,59
1-cloroheptano		14,437	7551417	294,75
1,2-diclorohexano		14,928	423905	16,83
1,4-diclorobenzeno *		15,917	2377043	57,81

*- A identificação do composto foi efectuada de acordo com o espectro de massas e o tempo de retenção do composto obtido com um padrão puro, nas mesmas condições de análise - Identificação Positiva.

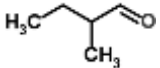
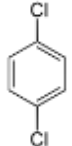
Na tabela 4.40 é possível observar-se essencialmente compostos organoclorados, hidrocarbonetos e aldeídos. Os compostos organoclorados presentes na ETA são derivados de processos de desinfecção da água, usando o cloro como agente oxidante. Os aldeídos que surgem também neste local são provenientes da oxidação do processo de cloração da água.

4.4.4.2. Cabril

O amostrador SPMD foi colocado na Barragem e ETA do Cabril com o objectivo de capturar compostos orgânicos voláteis. Este amostrador passivo foi exposto durante o período de duas semanas consecutivas, na ETA e na Barragem, sendo que este foi colocado em duplicado nas mesmas. No fim deste tempo, o amostrador SPMD, foi retirado e analisado por SPME-GC/MS, em modo *full scan*.

Na tabela 4.41 encontram-se os compostos capturados pelo amostrador SPMD, na Barragem do Cabril.

Tabela 4.41- Compostos detectados na Barragem do Cabril.





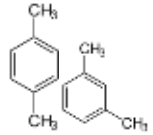

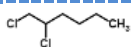
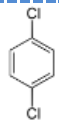

Composto	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Áreas	Razão sinal/ruído "peak- to - peak"
2-metilbutanal		9,759	549402	12,88
1,4-diclorobenzeno *		15,989	743190	13,62

*- A identificação do composto foi efectuada de acordo com o espectro de massas e o tempo de retenção do composto obtido com um padrão puro, nas mesmas condições de análise - Identificação Positiva.

A Barragem do Cabril apresenta um composto organoclorado e um aldeido.

A tabela 4.42 indica os compostos detectados na ETA do Cabril.

Tabela 4.42- Compostos detectados na ETA do Cabril.

Composto	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Áreas	Razão sinal/ruído "peak-to-peak"
clorofórmio		8,066	1121031	39,53
1-hepteno		9,595	290117	11,42
bromodiclorometano		9,929	1133251	43,31
1-cloropentano		10,862	506017	20,62
mistura de p- e m-xileno *		13,158	169099	82,60
1-cloroheptano		14,435	9594924	333,05
1,2-diclorohexano		14,925	538078	19,54
1,4-diclorobenzeno *		15,983	1089152	15,00
1-clorooctano		16,32	6590582	194,65

*- A identificação do composto foi efectuada de acordo com o espectro de massas e o tempo de retenção do composto obtido com um padrão puro, nas mesmas condições de análise - Identificação Positiva.

Os compostos essencialmente detectados na ETA do Cabril são compostos organoclorados que derivam essencialmente do processo de cloração da água na estação de tratamentos.



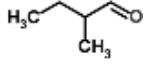


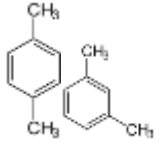


4.4.4.3. Reservatório dos Olivais

O amostrador SPMD foi exposto durante 2 semanas (20 de Janeiro a 3 de Fevereiro de 2017). Durante este intervalo de exposição colocaram-se amostradores em duplicados, sempre que possível. As tabelas seguintes dizem respeito a valores individuais, sempre que foi identificada a presença de pesticidas captados pelos amostradores passivos foi retirado e armazenado no frio até se proceder à análise. Para se proceder à análise foi cortado 6 cm do amostrador SPMD e colocado em vials para se efectuar a análise por SPME-GC/MS, em modo *full scan*.

Resultados e Discussão

Na tabela 4.43, encontram-se os valores referentes a 2 semanas de exposição do amostrador SPMD no Reservatório dos Olivais.

Tabela 4.43- Compostos detectados no Reservatório do Olivais, em 7 dias de exposição do amostrador SPMD.

Composto	Estrutura	Tempo de retenção (min)	Áreas	Razão sinal/ruído "peak-to-peak"
clorofórmio		8,068	731662	60,95
benzeno		9,252	180197	15,06
2-metilbutanol		9,754	864425	53,73
bromodichlorometano		9,930	845661	61,77
3-metil-1-butanol		10,834	253233	10,51
mistura de p- e m-xileno *		13,126	374099	12,34
1-cloroheptano		14,435	460942	47,45
1-clorooctano		16,332	1564380	32,70

*- A identificação do composto foi efectuada de acordo com o espectro de massas e o tempo de retenção do composto obtido com um padrão puro, nas mesmas condições de análise - Identificação Positiva.

Os compostos indicados com * foram ainda identificados por comparação do tempo de retenção com uma solução padrão contendo esses compostos. Essa identificação é positiva no que respeita o seu nível de confiança.

Em geral, verifica-se que a maioria dos compostos detectados na ETA de Santa Águeda, na ETA do Cabril e no Reservatório dos Olivais são subprodutos resultantes da desinfecção da água com cloro.

5. Conclusões

Os resultados obtidos com o uso de amostradores passivos permitem concluir que este tipo de amostragem é uma ferramenta valiosa na monitorização da qualidade da água, em ambientes onde se encontram quantidades vestigiais de poluentes. Uma vez que, estes amostradores são de carácter acumulativo, permitem-nos monitorizar as águas durante um intervalo de tempo, conseguindo-se deste modo detectar pesticidas e outros compostos orgânicos importantes, alguns dos quais não são possíveis de detectar através da amostragem de água instantânea ou pontual.

O presente trabalho serve de suporte para outros possíveis trabalhos na área da amostragem passiva, espera-se que os resultados apresentados sirvam de ajuda para outros eventuais estudos de monitorização de pesticidas ou outros poluentes orgânicos em águas.

Durante este estudo e embora apresente resultados quantitativamente mais fiáveis, a amostragem pontual (amostragem por frascos) limita-se apenas a captar informações momentâneas no ambiente aquático. Este tipo de amostragem não tem em conta os processos ambientais que podem ser extremamente dinâmicos, sendo que as condições do meio aquático podem ser modificadas num curto espaço de tempo devido a eventos de precipitação abundante ou descargas de poluentes por parte de agricultores ou indústrias, por exemplo.

Assim sendo, uma análise de água pode ficar comprometida com este tipo de amostragem tradicional, pois é necessário um número muito maior de recolhas de amostras para se conseguir obter os mesmos resultados que são obtidos pelo amostrador, o que seria mais trabalhoso, demorado e caro.

Por outro lado, como o amostrador passivo fica colocado directamente na água durante um intervalo de tempo, ocorre uma integração dos analitos na fase adsorvente permitindo assim a determinação da concentração média ao longo do período amostrado e também a detecção e quantificação de contaminantes. O uso de amostradores no terreno reduz custos pelo simples facto de um único dispositivo conseguir recolher informações de compostos orgânicos numa grande área, durante esse período.

Destaca-se ainda que o sistema de amostragem passiva poderá ser ainda melhorado, nomeadamente a nível da optimização de processos de extracção e talvez de condições de análise de modo a permitir uma monitorização mais extensiva de outros compostos orgânicos.

Os amostradores passivos POCIS-Pesticida e POCIS-Fármaco demonstraram ter uma grande afinidade para compostos polares, nomeadamente compostos triazínico.

O amostrador SPMD, por outro lado, apresenta grande afinidade para compostos apolares, sendo que a capacidade deste amostrador para compostos voláteis deverá ser estudada em mais detalhe. Nesta tese, foi possível verificar que com apenas alguns métodos já

implementados na EPAL foi possível a detecção de compostos orgânicos voláteis captados por este amostrador.

Relativamente aos ensaios de simulação dos amostradores passivos no laboratório verifica-se que estes contribuíram para a optimização de um método eficiente de recuperação do grupo de pesticidas em estudo, permitindo a escolha definitiva das condições óptimas a serem usadas na extracção dos amostradores pelo sistema ASE. As condições escolhidas para a extracção pelo sistema ASE do amostrador POCIS- FÁRMACO e POCIS-Pesticidas são diferentes, quer quanto aos solventes, quer quanto à temperatura de extracção usada no amostrador SPMD.

A condição óptima de extracção pelo sistema ASE para o amostrador SPMD foi realizada à temperatura de 70 °C, com a mistura de solventes hexano e acetona (5:1). Para esta condição óptima de extracção, verificou-se que a percentagem de recuperação varia entre os 2% e os 125%, para os pesticidas Simazina e Endossulfão alfa, respectivamente. O valor médio de recuperação dos pesticidas foi de 53%, a variabilidade dos resultados foi de 52%.

Quanto ao amostrador POCIS-Pesticida e POCIS-FÁRMACO verificou-se que a condição óptima de extracção no sistema ASE para estes dois amostradores foi à temperatura ambiente, com a mistura de solventes diclorometano:tolueno:metanol (5:1:1), por fluxo de 1mL/min. Assim sendo, a percentagem de recuperação para o POCIS-Pesticidas variou entre os 2% e os 120% para os pesticidas Trifluralina e Simazina, respectivamente. O valor médio de recuperação dos pesticidas foi de 48% e a variabilidade foi de aproximadamente 42%. Para o POCIS-FÁRMACO o intervalo recuperação para os pesticidas em estudo situou-se entre os 2% e os 120% para os pesticidas Clorpirifos-metil e a Simazina, respectivamente. O valor médio de recuperação foi de 53% e a variabilidade dos resultados foi de 52%.

Posteriormente, quando se procedeu à colocação dos amostradores passivos em estudo, em áreas de interesse para a EPAL de forma a monitorizar os pesticidas nestes locais, verificou-se que o amostrador SPMD capturou os pesticidas Molinato e Metalaxil, essencialmente nas zonas de captação para produção de água para consumo humano (águas superficiais) e em reservatórios de água de consumo. Os amostradores POCIS-Pesticida e POCIS-FÁRMACO capturaram essencialmente pesticidas triazínicos (Simazina, Atraziana e Terbutilazina) nos reservatórios de água, sendo que ainda conseguiram capturar os pesticidas Molinato e o Metalaxil nas barragens.

Por outro lado, relativamente a outros compostos orgânicos, constatou-se que nos reservatórios de água os amostradores POCIS-Pesticida e o POCIS-FÁRMACO possuíam afinidade para compostos formados no processo de desinfecção das águas.

Por último, no estudo realizado com o amostrador SPMD pelo método SPME-GC/MS, constatou-se que a membrana deste amostrador conseguia captar compostos orgânicos voláteis, essencialmente resultantes do processo de desinfecção da água com cloro.

6. Perspectivas

Futuramente é de interesse para a EPAL a implementação destes amostradores no terreno, sendo para isso importante a continuação do estudo dos mesmos.

Os próximos trabalhos deverão testar, por exemplo, a capacidade de concentração de cada amostrador, nomeadamente a concentração mais baixa de pesticida que consegue captar e até mesmo a mais alta, sem que ocorra a saturação da membrana.

Poderá também incluir novos métodos de extracção no sistema ASE, sendo este um equipamento muito promissor no mundo da química analítica, devido à rápida extracção de amostras e a pouca quantidade de solvente que utiliza nos processos extrativos. No sistema ASE deve-se ainda ter em conta o estudo dos diversos modos de extracção, nomeadamente a técnica por fluxo pois apresentou consideráveis melhorias nos resultados de extracção.

7. Bibliografia

1. EPAL. Empresa Portuguesa das Águas Livres; SA. Available at: <http://www.epal.pt/EPAL/menu/epal/quem-somos>. (Accessed: 5th July 2017)
2. Soderber, D. Committee on Residues and Related Topics- Pesticides and Other Chemical Contaminants. *J. AOAC Int.* **88**, (2005).
3. Santos, S. P. A Química dos Insecticidas. *Bol. da Soc. Port. Química* **85**, (2002).
4. Amaro, P. A Política de Redução dos Riscos dos Pesticidas em Portugal. *ISA Press. Lisboa* 1–7 (2007).
5. Silva, M. A. Otimização de amostradores passivos para a determinação de pesticidas em água utilizando SPE e GC-MS. (Universidade Federal da Bahia, 2012).
6. Baird, C. Química ambiental. *Porto Alegre: Bookman* **2.ed**, 622 (2002).
7. Araújo, D. dos S. Análise dos resultados dos planos de controlo de resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal: anos 2007-2009. (Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2011).
8. Shibamoto, T. & Bjeldanes, L. *Introduction to food toxicology. Pesticide, Veterinary and Other Residues in Food* (ELSEVIER, 2004).
9. Portugal, F. Validação de um método de ensaio para a análise de Pesticidas por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa utilizando como método de preparação da amostra a Extracção em Fase Sólida. (Faculdade de Ciências da Universidade Nova de Lisboa, 2004).
10. Penetra, A. Validação de um método de ensaio para a análise de Pesticidas Organofosforados e azotados por Cromatografia Gasosa utilizando como método de preparação da amostra a Extracção em Fase Sólida. (Faculdade de Ciências da Universidade Nova de Lisboa, 2003).
11. Santos, M. A. T. Dos, Areas, M. A. & Reyes, F. G. R. Piretróides - uma visão geral. *Aliment. e Nutr. - Brazilian J. Food Nutr.* **18**, 339–349 (2007).
12. Tadeo, J. ., Sanchez-Brunette, C., García-Valcarcel, A. . & Pérez, R. . Determination of cereal herbicide residues in environmental samples by gás chromatography. *J. Chromatogr. A* **754**, 347–365 (1996).
13. Patussi, C. & Bundchen, M. Avaliação in situ da genotoxicidade de triazinas utilizando o bioensaio Trad-SHM de Tradescantia clone 4430. *Ciência Saúde Coletiva, Manginhos, RJ* **4**, 1173–1178 (2012).
14. The Who Recommended Classification of Pesticides By Hazard and Guidelines To Classification 2009. *World Health Organization* (2009).
15. Braibante, M. E. . & Zappe, J. A. . A Química dos Agrotóxicos. *Química Nov. na Esc.*

- São Paulo* **34**, 10–15 (2012).
16. Ware, G. W. *Pesticides: theory and application*. W.H. Freeman & Company (1983).
 17. Spadotto, C., Scorza Junior, R., Dores, E., Gebler, L. & Moraes, D. Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos. *Embrapa Monitoramento por Satélite - Documentos* 46 (2010).
 18. Loureiro, M. Determinação de compostos orgânicos não específicos em águas por Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massa. (Faculdade de Ciências da Universidade Nova de Lisboa, 2014).
 19. Dores, E. F. G. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático. *Quim. Nova* **24**, 27–36 (2001).
 20. Ribas, P. & Matsumura, A. A Química dos Agrotóxicos: Impacto sobre a Saúde e Meio Ambiente. *Revista Liberato, Novo Hamburgo*, **14**, 149–158 (2009).
 21. Public Health Impact os Pesticides used in Agriculture. in *Geneva, Suice* (World Health Organization (WHO), 1990).
 22. Teixeira, F. Utilização de Pesticidas Agrícolas. *Act- Autoridade para as Condições no Trabalho* 14 (2014).
 23. Cho, D. H., Kong, S. H. & Oh, S. G. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. *Water Res.* **37**, 402–408 (2003).
 24. Nikolaou, A. D., Golfinopoulos, S. K. & Lekkas, T. D. . Formation of organic by-products during the chlorination of natural waters. *J. Environ. Monit.* 910–916 (2002).
 25. Serrano, A. & Gallego, M. Rapid determination of total trihalomethanes index in drinking water. **1154**, 26–33 (2007).
 26. Richardson, S. D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends Anal. Chem.* **22**, 666–684 (2003).
 27. Pereira, D. C. F. Detecção de subprodutos da desinfecção com cloro em água dessalinizada. (Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2007).
 28. Rodrigues, P. S. M. & Esteves da Silva, J. C. G. Antunes, M. C. Factorial analysis of the trihalomethanes formation in water disinfection using chlorine. *Anal. Chim. Acta* **595**, 266–274 (2006).
 29. Stack, M., Fitzgerald, G., O’Connell, S. & James, K. Measurement of trihalomethanes in potable and recreational waters using solid phase micro extraction with gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere* **41**, 1821–1826 (2000).
 30. Van Langenhove, D. Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology. Performance and interpretation of field measurements. *J. Chromatogr. A* **843**, 163–177 (1999).

-
31. Kuran, P. & Sojak, L. Environmental analysis of volatile organic compounds in water and sediment by gas chromatography. *J. Chromatogr. A* **733**, 119–141 (1996).
 32. Richardson, S. Drinking water disinfection by-products in Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation. *John Wiley Sons, Inc* (1998).
 33. Kot-Wasik, A. *et al.* Advances in passive sampling in environmental studies. *Anal. Chim. Acta* **602**, 141–163 (2007).
 34. Huckins, J. N., Petty, J. D. & Booij, K. *Monitors of organic chemicals in the environment: Semipermeable membrane devices*. (Springer, 2006). doi:10.1007/0-387-35414-X
 35. Seethapathy, S., Gorécki, T. & LI, X. Passive sampling in environmental analysis. *J. Chromatogr. A* **1184**, 234–253 (2008).
 36. Morin, N., Miège, C., Coquery, M. & Random, J. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *Trends Anal. Chem.* **36**, 144–175 (2012).
 37. Vrana, B., Mills, G., Dominiak, E. & Greenwood, R. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* **142**, 333–343 (2006).
 38. Kot, A., Zabiegata, B. & Namiesnik, J. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* **9**, 446–459 (2000).
 39. ISO 5667-23:2011- Guidance on passive sampling in surface waters. *Water Qual.* **23**, (2011).
 40. Vrana, B. *et al.* Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* **24**, 845–868 (2005).
 41. Huckins, J. *et al.* A guide for the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants. *Am. Pet. Inst.* **4690**, (2002).
 42. Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A. & Kreuger, J. Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. *J. Chromatogr. A* **1405**, 1–11 (2015).
 43. Hunckis, J. ., Tubergen, M. W. & Manuweera, G. . Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* **20**, 533–552 (1990).
 44. Esteve-Turrillas, F. A., Pastor, A., Yusà, V. & de la Guardia, M. Using semi-permeable membrane devices as passive samplers. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **26**, 703–712 (2007).
 45. Vrana, B. & Schuurman, G. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices in water: impact of hydrodynamics. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 290–296 (2002).
-

46. Lebo, J. A. *et al.* Use of semipermeable membrane devices as an in situ sampler of waterborne bioavailable PCDD and PCDF residue at sub-parts-per-quadrillion concentrations. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2886–2892 (1995).
47. Petty, J. D. *et al.* Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants. *J. Chromatogr. A* **879**, 83–95 (2000).
48. Huckins, J. N. *et al.* Development of permeability reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 85–91 (2002).
49. Alvarez, D. A. *et al.* Development of a Passive, in Situ, Integrative Sampler for Hydrophilic Organic Contaminants in Aquatic Environments. *Environ. Toxicol. Chem.* **23**, 1640 (2004).
50. Dean, J. R. *Extraction Techniques in Analytical Science*. (WILEY, 2009).
51. Mazzella, N., Dubernet, J. & Delmas, F. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *J. Chromatogr. A* **1154**, 42–51 (2007).
52. Li, H., Helm, P. & Metcalfe, C. Sampling in the great lakes for pharmaceuticals, personal care products and endocrine-disrupting substances using the passive polar organic chemical integrative sampler. *Environ. Toxicol. Chem.* **29**, 751–762 (2010).
53. Bayen, S. *et al.* Application of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) to monitor emerging contaminants in tropical waters. *Sci. Total Environ.* **482–483**, 15–22 (2014).
54. Thomatou, A. ., Zacharias, I., Hela, D. & Konstantinou, I. Passive sampling of selected pesticides in aquatic environment using polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **18**, 1222–1233 (2011).
55. Silva, M. Otimização de amostradores passivos para a determinação de pesticidas em águas utilizando SPE e CG-MS. (Universidade Federal da Bahia, 2012).
56. Thermo Scientific Dionex. ASE 350 Accelerated Solvent Extractor System. *Sample preparation - Product Specifications* (2014).
57. Giergielewicz-Możajska, H., Dąbrowski, Ł. & Namieśnik, J. Accelerated Solvent Extraction (ASE) in the Analysis of Environmental Solid Samples — Some Aspects of Theory and Practice. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **31**, 149–165 (2001).
58. Kettle, A. *Use of Accelerated Solvent Extraction to Improve Laboratory Workflow*. *Thermo Fisher Scientific* (2013).
59. Scientific, T. F. Theory of ASE. *Dionex ASE 150 Accel. Solvent Extr. - Oper. â€™ s*

- Man.* 229–244 (2011).
60. Yoshimura, K., Waki, H. & Ohashi, S. *Talanta*. **23**, 449 (1976).
 61. Lanças, F. . Extração em Fase Sólida (SPE). *Rima, São Carlos* (2004).
 62. Queiroz, S. C. ., Collins, C. . & Jardim, I. C. S. . Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluídos biológicos para posterior determinação cromatográfica. *Quim. Nova* **24**, 68–76 (2001).
 63. Jardim, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida : Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. *Sci. Chromatogr.* **2**, 13–25 (2010).
 64. Harris Daniel, C. *Quantitative Chemical Analysis*. (2010).
 65. Günzler, H. & Williams, A. *Handbook of Analytical Techniques*. (2001).
 66. Alpendurada, M. de F. Solid-phase microextraction: A promising technique for sample preparation in environmental analysis. *J. Chromatogr. A* **889**, 3–14 (2000).
 67. Pawliszyn, J. Solid phase microextraction. 389–477 (2002).
 68. Majors, R. E. Solid Phase Microextraction: A Practical Guide. *Taylor Fr.* (1999).
 69. Alves, A. Determinação de pesticidas em águas por microextração em fase líquida associada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa. (Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2010).
 70. Sigma-Aldrich. SPME fibers and Holders. Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=9645336>. (Accessed: 20th January 2017)
 71. Somenath, M. Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry. *John Wiley Sons* **162**, (2003).
 72. Kitson, F. ., Larsen, B. S. & McEwen, N. Gas Chromatography and Mass Spectrometry. *Acad. Press* (1996).
 73. Engewald, W. & Dettmer-Wilde, K. Practical Gas Chromatography A Comprehensive Reference. in *Springer* 21–57 (2014).
 74. Rood, A. . Practical Guide to the Care, Maintenance, and Troubleshooting of Capillary Gas Chromatography Systems. *Wiley-VCH* (1999).
 75. Pessoa, J. C. Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa- Aplicação da técnica na análise de vinhos. (Faculdade de Farmácia do Porto, 1993).
 76. Skoog, D. A., Holler, F. J. & West, D. M. *Fundamentos de Química Analítica*. *Cengage Learning* (2014). doi:10.1109/TGRS.2004.834800
 77. Dias, M. de F. P. L. Determinação de pesticidas Organofosforados em águas por GC- Estudo comparativo entre os métodos de extração líquido-líquido e microextração em fase sólida. (1999).
 78. Gonçalves, M. de L. S. S. *Métodos instrumentais para análise de soluções- Análise*

- Quantitativa. Fundação Calouste Gulbenkian* (1996).
79. Alexandra, S. Validação de um Método de Ensaio para Análise de Clorobenzenos por SPME – GC / MS. (2017).
80. Esquema de um injetor de cromatografia gasosa. Available at: <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschrom.htm>. (Accessed: 1st March 2017)
81. Fowles, I. . Gas Chromatography. *John Wiley Sons* **2^a Ed**, (1995).
82. Correia, N. E. B. Implementação e validação de um método de ensaio para análise de Haloacetoneitros em Águas por Cromatografia Gasosa. (Faculdade de Ciências e Tecnologias, 2016).
83. LC GC Chromacademy - Schematic Diagram of a typical GC-MS system. Available at: www.chromacademy.com/essential-guide/nov2010/fig-1.jpg. (Accessed: 19th March 2017)
84. Hoffmann, E. & Stroobant, V. *Mass Spectrometry - Principles and Applications. Mass spectrometry reviews* **29**, (2007).
85. Guia Relacre 3. Validação de Resultados em Laboratórios Químicos. (1996).
86. Mendes, A. S. R. Implementação e Validação de Métodos Analíticos. 1–11 (2004).
87. Guia relacre 13. Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análises Químicas. (2000).
88. Wells, G., Prest, H. & Russ IV, C. Why Use Signal-To-Noise As a Measure of MS Performance When It Is Often Meaningless? *Curr. Top. Mass Spectrom.* 28–33 (2011).
89. Wenzel, K.-D., Vrana, B., Hubert, a & Schüürmann, G. Dialysis of persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons from semipermeable membranes. A procedure using an accelerated solvent extraction device. *Anal. Chem.* **76**, 5503–5509 (2004).
90. Method 3545A- Pressurized Fluid Extraction (PFE). 1–10 (2000).
91. Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto de 2007. *Diário da República I Série* **164**, 5747–5765 (2007).
92. Decreto-Lei n.º 236/98 , de 1 de agosto de 1998. *Diário Da República* **176**, 3676–3722 (1998).
93. Decreto-Lei n.º 103/2010 de 24 de Setembro de 2010. *Diário da República, I Série* **187**, 4289–4296 (2010).
94. Decreto-Lei n.º 218/2015 de 7 de Outubro de 2015. *Diário da República, I Série* **196**, 8667–8685 (2015).
95. Baptista, J. Como melhorar a qualidade em sistemas de abastecimento de água. *Congresso da Água , Lisboa (Portugal) 23-27 Março* (1998).
96. DGAV- Direção Geral de Alimentação e Veterinária. Available at: www.dgav.min-

- agricultura.pt.
97. Tomlin, C. *The Pesticide Manual*. (British Crop Production Council).
 98. PHYSPROP, Database. Available at: <http://esc.syrres.com/fatepointer/search.asp>. (Accessed: 8th February 2017)
 99. United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service. Available at: <https://www.ars.usda.gov/northeast-area/beltsville-md/beltsville-agricultural-research-center/adaptive-cropping-systems-laboratory/docs/ppd/pesticide-list/>. (Accessed: 15th January 2017)

Anexos

Anexo I- Plano de Controlo da Qualidade da Água no Sistema de Abastecimento da EPAL (PCQA)

O PCQA da EPAL é estabelecido anualmente de modo a abranger toda a extensão do sistema, tendo em conta o cumprimento da legislação em vigor, a protecção da saúde do consumidor e o nível de segurança do serviço prestado.

• Controlo Legal

O Decreto-Lei nº 306/2007, de 27 de Agosto, é o diploma legal que regulamenta a qualidade da água para consumo humano, definindo a frequência de amostragem e de análise a cumprir nas torneiras dos consumidores da cidade de Lisboa, nos pontos de entrega a entidades gestoras e nos pontos de entrega a clientes directos abastecidos através do sistema de adução/transporte. Estabelece ainda este diploma legal as normas da qualidade para cada parâmetro da qualidade cujo controlo é obrigatório.⁹¹

• Controlo Operacional/Vigilância

Esta actividade tem por objectivo fundamental verificar o nível de qualidade da água para consumo humano em toda a extensão do sistema de abastecimento e detectar atempadamente possíveis anomalias, ocasionais ou de carácter sistemático, de modo a permitir que sejam postas em prática medidas preventivas eficazes:

- Controlo da qualidade da água distribuída na Cidade de Lisboa,
- Controlo da qualidade da água ao longo do sistema de adução/transporte,
- Controlo da qualidade da água nas origens de água utilizadas pela EPAL para produção de água para consumo humano (superficiais e subterrâneas),
- Controlo de processo nas estações de tratamento,
- Controlo da qualidade da água para consumo humano,
- Controlo dos produtos usados no tratamento,
- Controlo dos efluentes e lamas dos processos de tratamento. ^{1,91}

Anexo II- Legislação relativa à Água destinada ao consumo humano

O Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto relativo à qualidade da água destinada ao consumo humano, define as atribuições e competências das entidades gestoras dos sistemas de abastecimento público, também designadas por “entidades gestoras”, nomeadamente no que concerne a:

1. Verificação das normas de qualidade da água/controlo da qualidade da água (Artigo 10.º),
2. Elaboração, submissão à aprovação da Autoridade Competente (ERSAR) e implementação/execução do programa de amostragem e de análise a desenvolver, tendo em vista a demonstração/verificação da conformidade da água distribuída com essas normas (Artigo 14.º), de acordo com os requisitos definidos no Anexo III daquele Decreto-Lei,
3. Parâmetros da qualidade da água a pesquisar e respectivas frequências (Artigos 11.º, 12.º e Anexo II),
4. Circuitos de informação às entidades competentes e aos consumidores sobre os dados da qualidade da água, comunicação e tratamento de incumprimentos de valores paramétricos e divulgação dos resultados de acções correctivas desenvolvidas, etc. (Artigos 17.º e 18.º),
5. Tratamento da água destinada ao consumo humano (Artigo 9.º), em que estabelece que a água distribuída deve ser submetida a um processo de desinfectação,
6. Utilização de materiais e produtos em contacto com a água (Artigo 21.º),
7. Garantia da melhoria contínua da qualidade da água fornecida, através da realização de programas de controlo operacional de todos os sistemas de distribuição (Artigo 22.º)
8. Critérios de aptidão dos laboratórios de ensaio (capítulo V).

A regulação da Qualidade da Água destinada ao Consumo Humano encontra-se atribuída à ERSAR, que detém o estatuto de autoridade competente para a qualidade da água para consumo humano. ^{1,91}

Este diploma legal transpõe para o ordenamento jurídico interno a Directiva nº 98/83/CE, do Conselho de 3 de Novembro. ^{1,91}

Anexo III- Legislação relativa à Qualidade da Água

O Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, que resultou da directiva 80/778/CEE estabelecia medidas, normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático, a saúde pública e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Definia ainda, os requisitos a observar na utilização das águas para os seguintes fins: águas de consumo humano, águas superficiais, águas subterrâneas destinadas à produção de águas para consumo humano. Sendo ainda aplicável a águas piscícolas, águas conquícolas, águas balneares e águas de rega, definindo ainda as normas de descarga das águas residuais na água e no solo. Atribui também competências a diversas entidades relativas e especificamente a cada um daqueles domínios, no que respeita ao licenciamento, inspecção, fiscalização, vigilância e classificação e inventário das águas.⁹²

De uma forma geral, o decreto define os níveis de qualidade das águas doces superficiais e subterrâneas destinadas à produção de água para consumo humano (capítulo II, secções I e II), e estabelece critérios relativos à frequência mínima de amostragem e análise para a monitorização da qualidade, consoante a classificação das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano (Anexos I a V). Com base no disposto neste diploma, são consideradas aptas para poderem ser utilizadas como origem de água para a produção da mesma para consumo humano, as águas subterrâneas que apresentem qualidade superior ou igual à da Categoria A1 das águas doces superficiais quando utilizadas para o mesmo fim.⁹²

Posteriormente o Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto foi revogado para tudo o que era relativo a compostos orgânicos e alguns metais a monitorizar em águas superficiais, dando origem à publicação do Decreto-Lei n.º 103/2010 de 24 de Setembro, estabelece normas de qualidade ambiental (NQA) para as substâncias prioritárias e para outros poluentes, identificados, respectivamente, nos anexos I e II do presente decreto-lei, do qual fazem parte integrante, tendo em vista assegurar a redução gradual da poluição provocada por substâncias prioritárias e alcançar o bom estado das águas superficiais. O presente decreto-lei estabelece, igualmente, as especificações técnicas a observar pelos laboratórios no que respeita à garantia de qualidade dos resultados analíticos e aos métodos utilizados para a análise e o controlo das substâncias prioritárias e dos outros poluentes, nas águas superficiais, nos sedimentos e biota..

^{92,93}

No seguimento do decreto anterior, surgiu o decreto-Lei 218/2015 de 7 de Outubro de 2015 que estabeleceu novas alterações ao decreto-lei anterior, nomeadamente a introdução de novos compostos orgânicos a monitorizar em águas superficiais. Neste decreto-lei são indicadas

e estabelecidas as normas de qualidade ambiental, na qual se encontra a concentração admissível para cada poluente tendo em conta a toxicidade dos compostos. No entanto, para alguns pesticidas os níveis são tão baixos que pelas metodologias analíticas existentes actualmente não é possível que estes sejam identificados quando se analisam amostras pontuais.⁹⁴

Em seguida, encontra-se uma tabela que refere as normas de qualidade ambiental tendo em conta a concentração máxima admissível (NQA-CMA) e a média anual (NQA-MA) para as águas superficiais. Assim sendo, para uma dada massa de água superficial, o cumprimento de uma NQA- CMA exige que a concentração medida não exceda a norma em nenhum ponto de monitorização representativo situado na massa de água. ⁹⁴

No caso do NQA-MA este define que para uma dada massa de água de superfície, o cumprimento da norma de qualidade ambiental exige que, em cada ponto de monitorização representativo situado na massa de água, a média aritmética das concentrações medidas em momentos diferentes do ano não exceda a norma. O cálculo da média aritmética, o método analítico utilizado e, sempre que não exista um método analítico adequado que cumpra os critérios de desempenho mínimos, o método de aplicação de uma NQA devem estar de acordo com actos de execução que aprovem especificações técnicas para a monitorização química e a qualidade dos resultados analíticos nos termos da Directiva n.º 2000/60/CE. ⁹⁴

Tabela III. 1-Normas de qualidade ambiental tendo em conta a concentração máxima admissível (NQA-CMA) para as águas superficiais e amostras pontuais. ⁹⁴

Nome da substância	NQA-CMA, em águas superficiais (µg/L)	NQA-MA, em águas superficiais (µg/L)
Alacloro	0,7	0,3
Atrazina	2,0	0,6
Clorfenvinfos	0,3	0,1
Clorpirifos	0,3	0,03
Aldrina ^{*1}	---	---
Dieldrina ^{*1}	---	---
Endrina ^{*1}	---	---
Isodrina ^{*1}	---	---
DDT total ^{*1,2}	Não aplicável	0,025
p,p-DDT ^{*1}	Não aplicável	0,01
Diurão	1,8	0,2
Endossulfão	0,01	0,005
Hexaclorobenzeno	0,05	
Hexaclorociclo-hexano	0,04	0,02
Isoproturão	1,0	0,3
Simazina	4	1
Compostos de tributilestanho (catião)	0,0015	0,0002

tributilestanho)

(Continuação Tabela III.1)

Nome da substância	NQA-CMA, em águas superficiais (µg/L)	NQA-MA, em águas superficiais (µg/L)
Trifluralina	Não aplicável	0,03
Dicofol	Não aplicável ^{*3}	$1,3 \times 10^{-3}$
Quinoxifena	2,7	0,15
Aclonifena	0,12	0,12
Bifenox	0,04	0,012
Cibutrina	0,016	0,0025
Cipermetrina	6×10^{-4}	8×10^{-5}
Diclorvos	7×10^{-4}	6×10^{-4}
Heptacloro e Hepatcloro epóxido	3×10^{-4}	2×10^{-7}
Terbutrina	0,34	0,065

NQA-CMA- normas de qualidade ambiental tendo em conta a concentração máxima admissível.

NQA-MA- normas de qualidade ambiental tendo em conta a média anual.

*1- Esta substância não é uma substância prioritária, mas sim um dos outros poluentes cujas NQA são idênticas às estabelecidas na legislação aplicável antes de 13 de Janeiro de 2009

*2- O “DDT total” inclui a soma dos isómeros 1,1,1 -tricloro -2,2 -bis(p -clorofenil)etano (n.º CAS 50 -29 -3; n.º UE 200 -024 -3); 1,1,1 -tricloro2 -(o -clorofenil) -2 -(p -clorofenil)etano (n.º CAS 789 -02 -6; n.º UE 212 -332 -5); 1,1 -dicloro -2,2 -bis -(p -clorofenil)etileno (n.º CAS 72 -55 -9; n.º UE 200 -784 -6); 1,1 -dicloro -2,2 -bis -(p -clorofenil)etano (n.º CAS 72 -54 -8; n.º UE 200 -783 -0).

*3 - Não existem dados suficientes para estabelecer normas NQA - CMA para estas substâncias

No que diz respeito às águas de consumo humano, esta é regida actualmente pelo Decreto-Lei 306/2007 de 27 de Agosto que estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, procedendo à revisão do Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro, que transpôs para o ordenamento jurídico interno a Directiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, tendo por objectivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação dessa água e assegurar a disponibilização tendencialmente universal de água salubre, limpa e desejavelmente equilibrada na sua composição. Desta forma, o Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto, apresenta um programa de controlo da qualidade da água para consumo humano, mostrando qual deve ser a frequência de amostragem e quais os valores paramétricos que devem ser mantidos. A autoridade competente para a coordenação e fiscalização do presente Decreto-Lei é a Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR).⁹¹

Anexo IV- Legislação relativa aos materiais em contacto com a Água

Nestes sistemas de abastecimento a água destinada ao consumo humano entra em contacto com várias infra-estruturas, particularmente com inúmeros materiais e produtos, que podem ter um impacto na sua qualidade. Desde a origem a água entra em contacto com materiais durante a captação, elevação, tratamento, adução, armazenamento e distribuição, sendo da responsabilidade das Entidades Gestoras garantirem que estes não provocam alterações na qualidade da água, nomeadamente, que impliquem a redução do nível de protecção da saúde do consumidor. Nas redes prediais, desde o ponto de entrega de água pela Entidade Gestora até à torneira do consumidor, os materiais aplicados são da responsabilidade dos proprietários. Apesar de ainda não haver um sistema nacional para a certificação de materiais e produtos em contacto com água de consumo humano, a EPAL reconhece a sua importância e que estes devem ser eficientes e seguros. Como tal, desenvolveu-se e implementou-se um sistema para aprovação de materiais destinados em contacto com água para consumo humano.⁹⁵

Nos sistemas de abastecimento os principais materiais são: betão, argamassas de ligantes hidráulicos e seus componentes (cimentos, aditivos, adjuvantes e fibras), plásticos, compósitos de matrizes poliméricas, elastómeros e metálicas, sobretudo componentes de aço não-ligado e de ferro fundido.⁶⁹ A rede de distribuição de Lisboa é constituída essencialmente por betão armado, ferro fundido, fibrocimento e polietileno de alta densidade.

Na área de Ensaio a Materiais em contacto com a água, a EPAL tem investido na implementação de novos métodos de ensaio analíticos de avaliação do efeito dos materiais orgânicos e cimentícios na qualidade da água, de acordo com as normas nacionais e europeias em vigor. Os ensaios de migração estão validados e permitem avaliar não só o potencial do material em modificar características da água como cheiro, sabor, cor, turvação, mas também os constituintes químicos e a possível lixiviação de substâncias para a água, ou ainda a capacidade dos materiais orgânicos em remover/consumir o cloro da água.¹

Desta forma, a EPAL não garante só a produção e o controlo da água para consumo humano, como também o controlo dos materiais que constituem todo o sistema de abastecimento, permitindo garantir a segurança da água para consumo humano, através da gestão e avaliação do risco em todos os processos desde a captação até ao consumidor, de forma consistente.¹

Anexo V- Legislação relativa aos Pesticidas

Na comunidade europeia tem vindo a serem desenvolvidos esforços para a produção, transporte, utilização e descargas de pesticidas nos países pertencentes a esta, que culminaram em 1991 com a publicação da directiva europeia 91/414/CEE.

As águas subterrâneas são regidas pelo Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, o qual estipula que estas devem apresentar uma qualidade superior ou igual à da Categoria A1 das águas doces superficiais quando utilizadas para o mesmo fim. Assim sendo, o valor máximo admissível para pesticidas em águas superficiais para as classes A1, A2 e A3 é de 1,0; 2,5; 5,0 µg/L, respectivamente, e de 1,0 µg/L para as águas subterrâneas.^{1,92}

Relativamente à água de consumo humano, o Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto, estabelece que só necessitam de ser pesquisados os pesticidas cuja presença seja provável num determinado sistema de abastecimento de água, e estipula os valores paramétricos dos mesmos. Este decreto refere ainda que nenhum pesticida pode estar presente em concentrações superiores a 0,1 µg/L, sendo esta a concentração máxima admissível de qualquer pesticida em águas de abastecimento e que a totalidade de pesticidas presentes, seguindo os requisitos da Comunidade Europeia deve ser menor que 0,5 µg/L. Este limite, no entanto, não considera a toxicidade de cada composto e, por outro lado, as metodologias analíticas disponíveis para alguns compostos poderão não atingir os limites de detecção exigidos.⁹¹

A lista de pesticidas a monitorizar em águas de consumo nas várias regiões de Portugal é elaborada e fixada até 31 de Julho de cada ano pela Direcção-Geral de Alimentação e Veterinária (DGAV), onde consta os pesticidas a serem controlados no ano seguinte e os períodos mais adequados para a sua pesquisa. Este documento é posteriormente publicado pela Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR). A lista é elaborada tendo em conta um largo conjunto de estudos técnicos e científicos que permitem antever a persistência, a mobilidade e a biodisponibilidade para a degradação do pesticida e dos seus metabolitos ou produtos de degradação/reacção relevantes do ponto de vista da saúde humana.⁹⁶

A EPAL tem de pesquisar os pesticidas definidos pela Direcção Regional de Agricultura e Pescas de Lisboa e Vale do Centro (DRAP LVT) e Direcção Regional de Agricultura e Pescas do Centro (DRAPC- zona de Pinhal e beira Serra, Cova da Beira e Raia Sul). A lista de pesticidas a pesquisar em águas de consumo humano, no ano de 2017, ao abrigo do Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto encontra-se mencionada na tabela V.1., para as áreas de influência da EPAL.^{8,91}

Tabela V. 1- Lista de pesticidas a pesquisar no ano de 2017, para as áreas de influência da EPAL. ^{8,91}

Nome da substância	DRAP LVT			DRAPC				
	Alto e baixo Oeste	Zona interior	Charneca e Vale do Tejo	Alto Alentejo	Alentejo Central	Zona de Pinhal e Beira Serra	Cova da Beira	Raia Sul
Alacloro		✓	✓					
Bentazona	✓	✓	✓					
Clorpirifos	✓	✓	✓		✓		✓	
Diurão	✓	✓	✓			✓	✓	
Imidaclopride	✓	✓	✓				✓	✓
MCPA	✓	✓	✓				✓	
Ometoato		✓	✓	✓	✓		✓	
Oxamil	✓	✓	✓				✓	
Terbutilazina	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	

Os pesticidas a monitorizar foram seleccionados tendo em conta as culturas agrícolas existentes em cada região geográfica. A tabela V.2 indica o tipo de cultura a que cada pesticida está associado.

Tabela V. 2- Substâncias a pesquisar na água destinada ao consumo humano em 2017. ^{8,91}

Substância Activa	Tipo de Cultura
Alacloro	Batateira, feijoeiro.
Bentazona	Arroz, ervilheira.
Clorpirifos	Batateira, tomateiro, centeio, trigo, cevada, etc.
Imidaclopride	Hortícolas, citrinos, videira.
MCPA	Arroz, centeio, cevada.
Diurão	Citrinos, espargos, macieira, oliveira, videira.
Ometoato	Centeio, trigo, videira, macieira
Oxamil	Bananeira, hortícolas.
Terbutilazina e Desetilterbutilazina	Milho.

Anexo VI- Legislação nacional e internacional para subprodutos de desinfecção

Relativamente aos subprodutos de desinfecção, a legislação nacional em vigor no que respeita à qualidade da água para consumo humano (Decreto-Lei N° 306/2011, de 27 de Agosto) obriga à monitorização de alguns compostos como os trihalometanos, tricloroeteno e tetracloroeteno.

A EPA tem contribuído para o estudo exaustivo de todos os DBPs formados durante a desinfecção da água com os mais diversos desinfectantes, bem como, a sua classificação quanto às potencialidades tóxicas, mutagénicas e carcinogénicas para o Homem e animais.

O programa de controlo operacional dos diversos DBPs na água para consumo humano, estabelecido pela EPAL no PCQA, engloba diversos pontos de amostragem localizados à saída das estações de tratamento, adutores, reservatórios e rede de distribuição, enquanto o controlo legal é efectuado de acordo com o estabelecido no Decreto-Lei n° 306/2007 de 27 de Agosto, nos pontos de entrega de água a Entidades Gestoras e a Clientes Directos e nas torneiras dos consumidores da cidade de Lisboa. ⁹¹

Anexo VII- Legislação relativa aos Amostradores passivos em água

Os Amostradores passivos podem ser utilizados para monitorizar concentrações de uma ampla gama de analitos, incluindo metais, aniões inorgânicos, compostos orgânicos polares (por exemplo, pesticidas polares e compostos farmacêuticos), compostos orgânicos não polares (por exemplo, pesticidas não polares) e produtos químicos industriais (por exemplo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e bifenilos policlorados) em ambientes aquáticos.

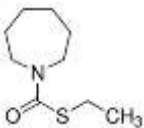
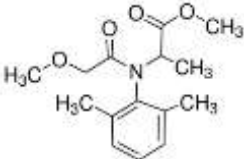
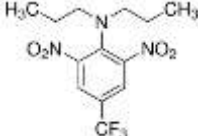
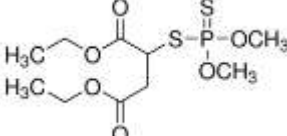
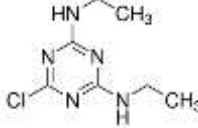
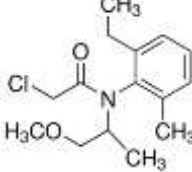
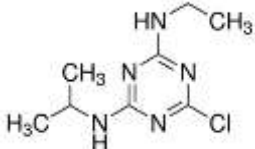
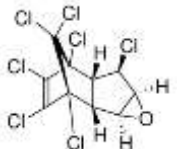
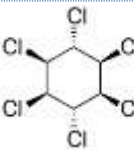
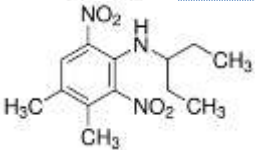
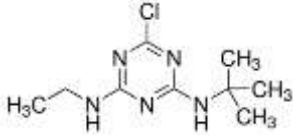
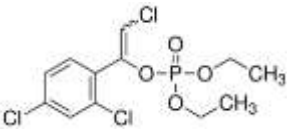
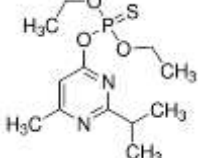
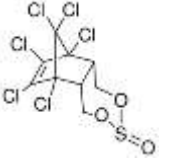
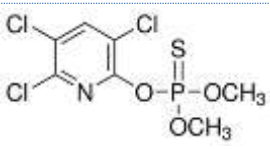
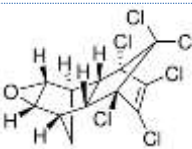
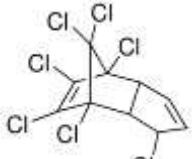
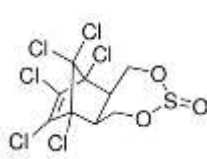
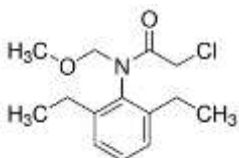
Os níveis de poluentes nas águas superficiais têm sido tradicionalmente monitorizados pela amostragem pontual (em frascos de amostragem). Esta amostragem apenas fornece os níveis de poluentes, em um momento específico, quando é feita a recolha. Porém, os níveis de poluentes nas águas superficiais têm tendência a flutuar ao longo do tempo, pelo que pode ser mais desejável monitorizar os poluentes, durante um período prolongado, a fim de obter uma medida mais representativa da qualidade da água. Isto pode ser conseguido através de amostragem repetida de pontos, monitorização contínua, biomonitorização ou com recurso à amostragem passiva.

A ISO 5667-23:2011 especifica procedimentos para a determinação de concentrações médias ponderadas no tempo e concentrações de equilíbrio dos compostos orgânicos, organometálicos e substâncias inorgânicas, incluindo metais, em águas superficiais por amostragem passiva, seguida da sua análise. Fornece ainda informação sobre o manuseamento, transporte e extracção dos analitos retidos pelos amostradores passivos.³⁹

Anexo VIII- Quadro resumo Pesticidas ⁹⁷⁻⁹⁹

Composto	Classe de Pesticida	Fórmula Química	Massa Molecular	Ponto de Ebulição	Solubilidade em água	Log K _{ow}
Molinato	Herbicida Tiocarbamato	C ₉ H ₁₇ NOS	187,3	136,5 °C	88 mg/L (20°C)	2,88
Trifluralina	Herbicida 2,6- dinitroanilina	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	335,3	96-97°C (24Pa)	0,184 mg/L (pH 5)	5,34
Simazina	Herbicida Triazínico	C ₈ H ₁₂ N ₅ Cl	201,7	---	6,2mg/L (pH 7, 20°C)	2,18
Atrazina	Herbicida Triazínico	C ₈ H ₁₄ N ₅ Cl	215,7	205°C (101kPa)	33 mg/L (pH 7, 22°C)	2,61
Lindano (γ- HCH)	Insecticida Organoclorado	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,8	---	73,mgL ⁻¹ (25°C)	3,72
Terbutilazina	Herbicida Triazínico	C ₉ H ₁₆ N ₅ Cl	229,7	---	8,5mgL ⁻¹ (pH 7, 20°C)	3,21
Diazinão	Insecticida, Acaricida Organofosforado	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304,3	83-84°C (0,0002mmHg)	60mgL ⁻¹ (20°C)	3,81
Clorpirifo- metil	Insecticida,Acaricida Organofosforado	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS	322,5	---	2,6 mgL ⁻¹ (20°C)	4,31
Heptacloro	Insecticida Ciclodieno Organoclorado	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	373,3	135-145°C	0,056mgL ⁻¹ (25-29 °C)	6,1
Alacloro	Herbicida Cloroacetanilida	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269,8	100°C (0,0026kPa)	242mgL ⁻¹ (25°C)	3,9
Metalaxil	Fungicida Fenilamida	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	279,3	295,9°C (101 kPa)	8,4gL ⁻¹ (22°C)	1,65
Malatião	Insecticida,Acaricida Organofosforado	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ S ₂ P	330,3	156-157°C (0,7mmHg)	145mgL ⁻¹ (25°C)	2,36
Metalocloro	Herbicida Cloroacetanilida	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283,8	100°C (0,001mmHg)	488 mgL ⁻¹ (25°C)	3,13
Heptacloro epóxido	Insecticida Ciclodieno Organoclorado	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	389,4	(2,6× 10 ⁻⁶ mmHg)	0,275 mgL ⁻¹ (25°C)	4,98
Pendimetalina	Herbicida 2,6-dinitroanilina	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	281,3	---	0,3 mgL ⁻¹ (20°C)	5,2
Clorfenvinfos	Insecticida,Acaricida Organofosforado	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	359,6	167-170°C (0,5mmHg)	145 mgL ⁻¹ (23°C)	3,81
Endossulfão alfa	Insecticida,Acaricida Ciclodieno Organoclorado	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₆ O ₃ S	406,9	---	0,32 mgL ⁻¹ (22°C)	3,83
Dieldrina	Insecticida Organoclorado	C ₁₈ H ₈ Cl ₆ O	380,9	---	0,110mgL ⁻¹ (20°C)	5,4
Endossulfão beta	Insecticida,Acaricida Ciclodieno Organoclorado	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₆ O ₃ S	406,9	---	0,33 mgL ⁻¹ (22°C)	3,83

Composto	Estrutura	Composto	Estrutura
-----------------	------------------	-----------------	------------------

Molinato		Metalaxil	
Trifluralina		Malatião	
Simazina		Metalocloro	
Atrazina		Heptacloro epóxido	
Lindano (γ-HCH)		Pendimetalina	
Terbutilazina		Clorfenvinfos	
Diazinão		Endossulfão alfa	
Clorpirifos-metil		Dieldrina	
Heptacloro		Endossulfão beta	
Alacloro			

Anexo IX- Estrutura dos Pesticidas em estudo

Anexo X- Cronomatograma dos Pesticidas em estudo

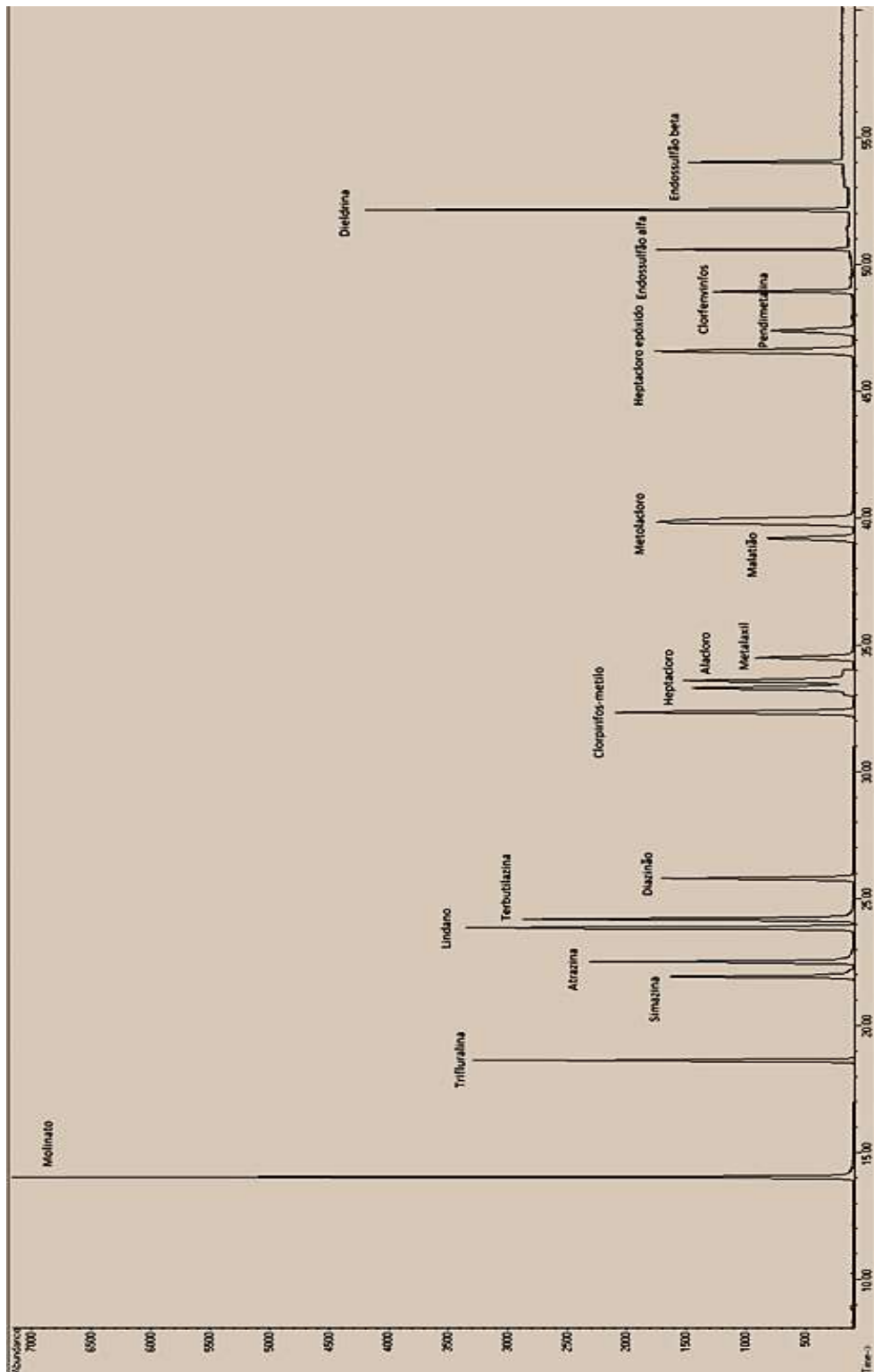


Figura X. 1- Cronomatograma dos pesticidas em estudo.

Anexo XI- Outros Compostos orgânicos

Amostragem pontual de água

- Santa Águeda- Barragem (colocação dos amostradores do terreno)

➤ Cromatograma

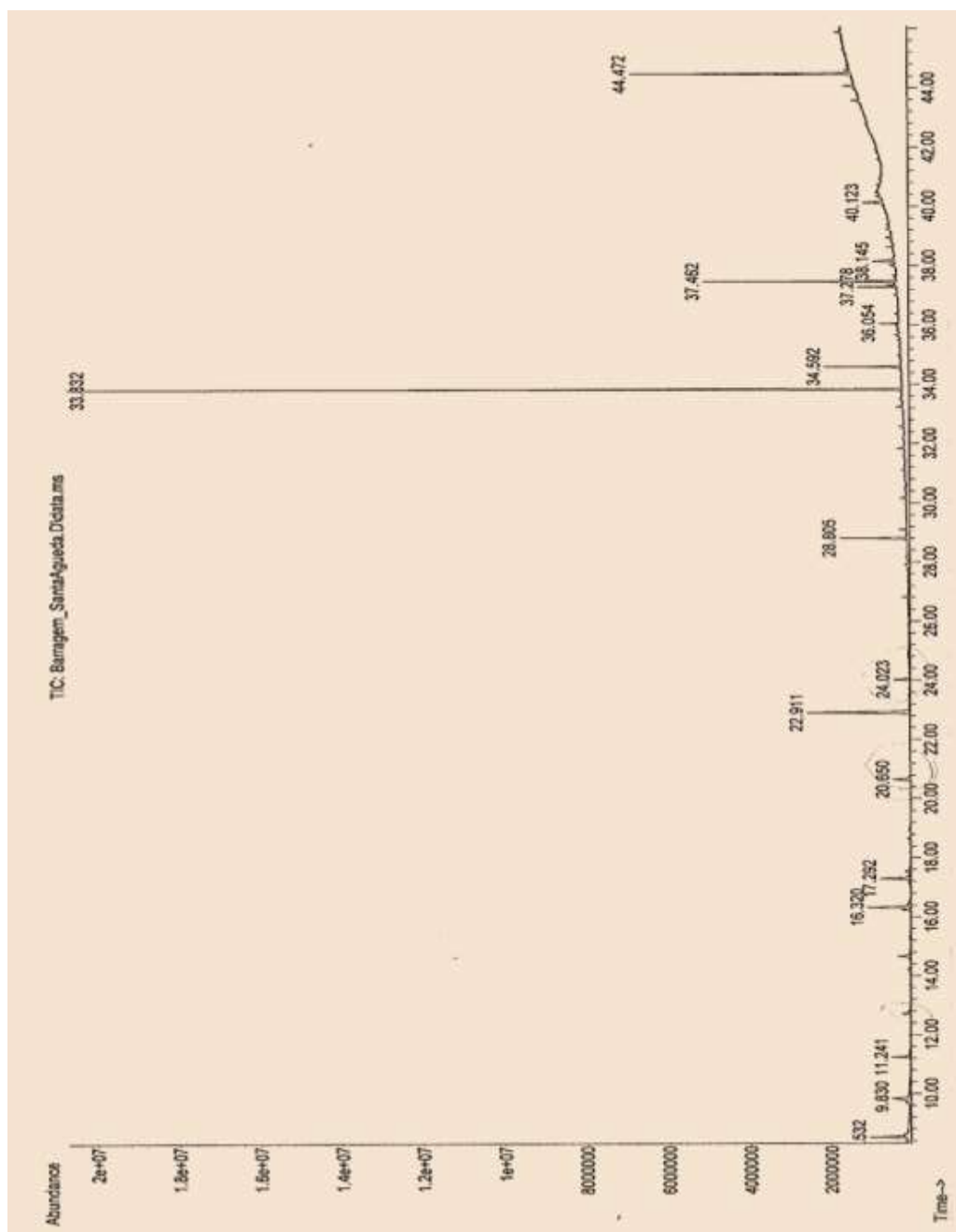
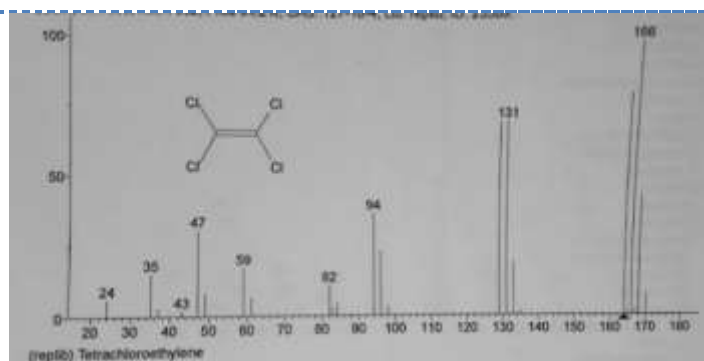
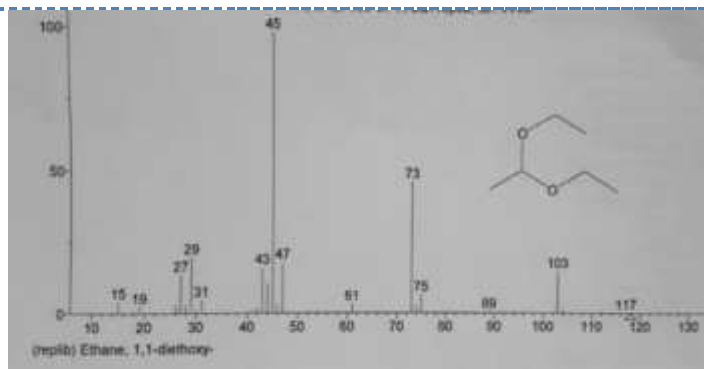
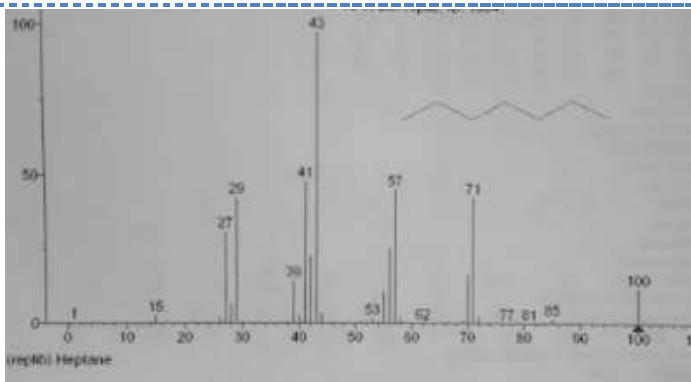


Figura XI. 1- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da colocação dos amostradores passivos, na Barragem de Santa Águeda.

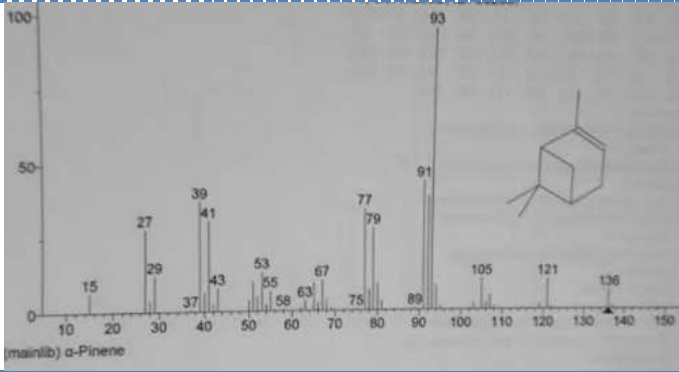
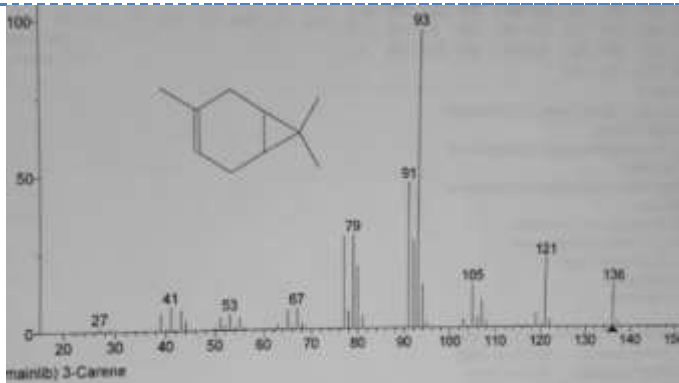
➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XI. 1- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, para a amostragem pontual de água, na Barragem de Santa Águeda, no dia da colocação dos amostradores no terreno.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
heptano	794	886	62,8
dietil acetal acetaldeido	827	912	89,2
tetracloroetileno	900	952	94,2



(Continuação Tabela XI.1)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
α-pineno	900	945	16,1
 mainlib) α -Pinene			
3-careno	893	928	12,4
 mainlib) 3-Carene			

- Santa Águeda- ETA (colocação dos amostradores do terreno)

➤ Cronomatograma

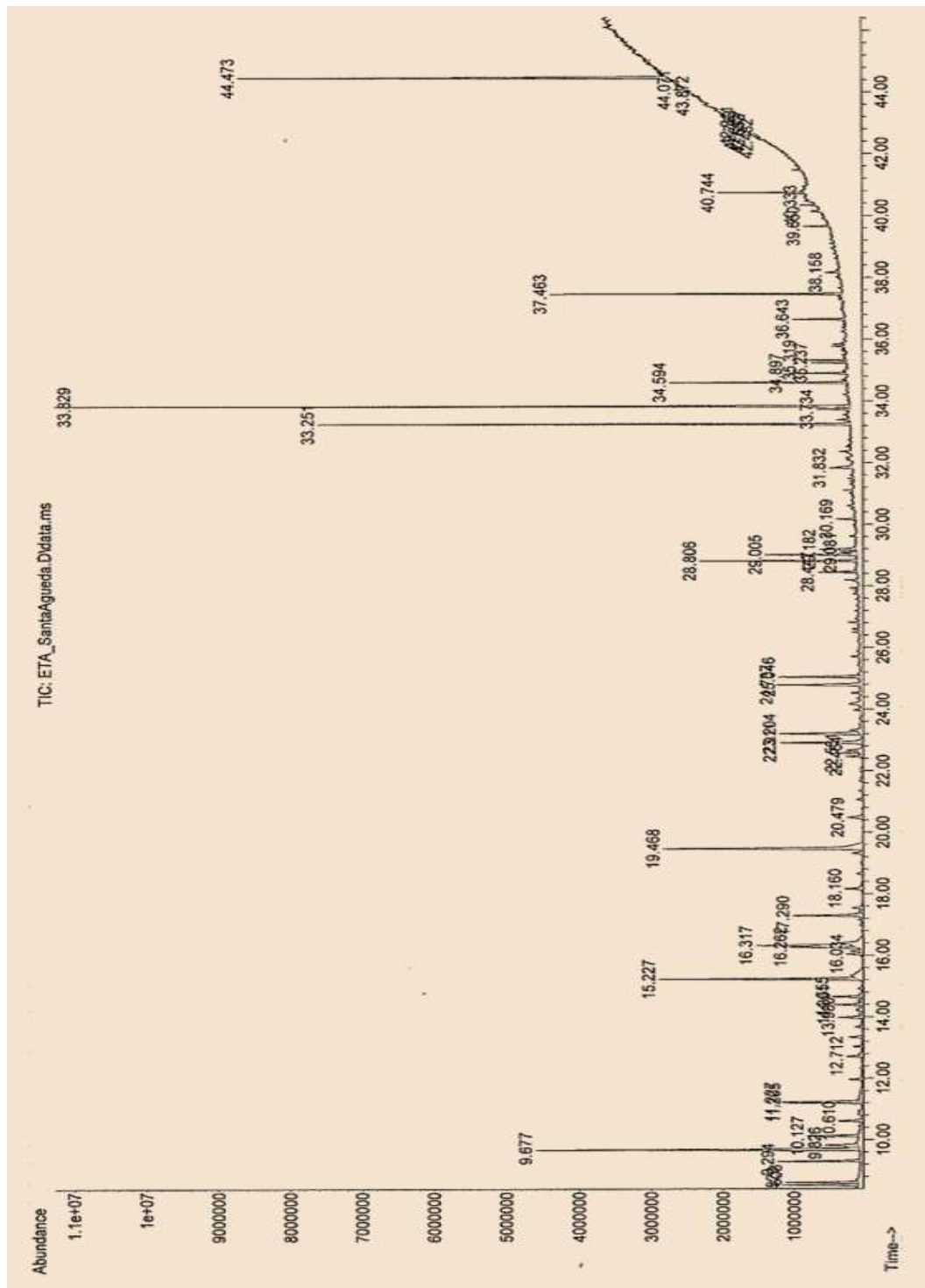


Figura XI. 2- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da colocação dos amostradores passivos, na ETA de Santa Águeda.

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XI. 2- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, para a amostragem pontual de água, na ETA de Santa Águeda, no dia da colocação dos amostradores no terreno.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
1-cloro-2-propanona	906	940	96,3
	<p>(mass) 2-Propanone, 1-chloro-</p>		
3-cloro-2-metil-1-butenó	930	938	39,4
	<p>(mass) 1-Butene, 3-chloro-2-methyl-</p>		
heptano	765	852	47,9
	<p>(mass) Heptane</p>		

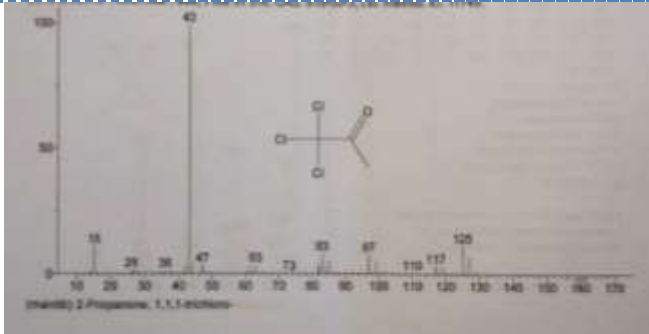
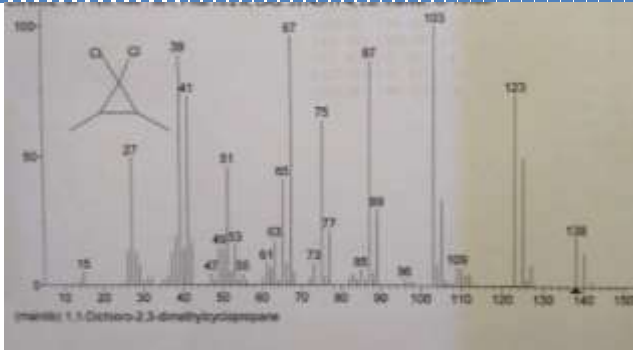
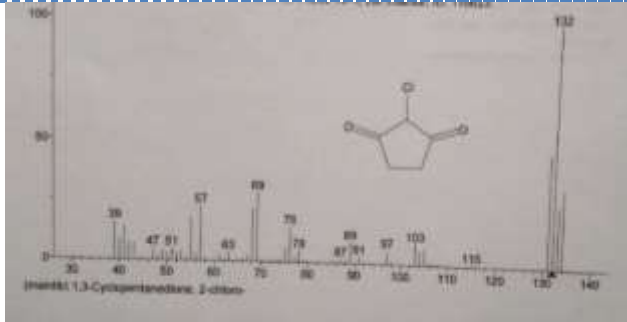
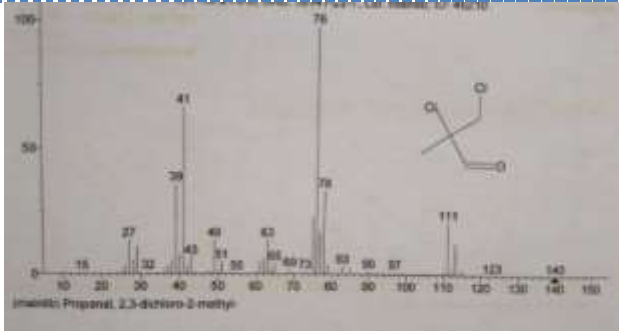
(Continuação Tabela XI.2)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
bromodichlorometano	903	943	97,6
dicloroacetoneitrilo	810	906	98,4
2-clorometil-1-buteno	851	897	50,6
dietil acetal acetaldeido	743	870	76

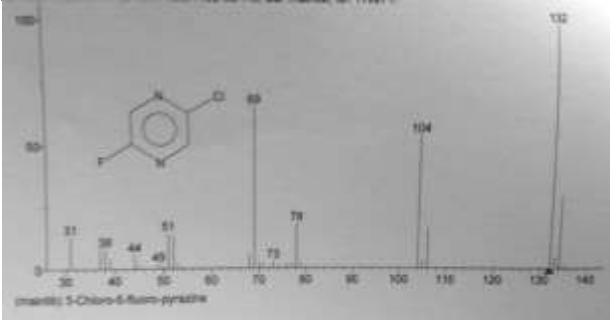
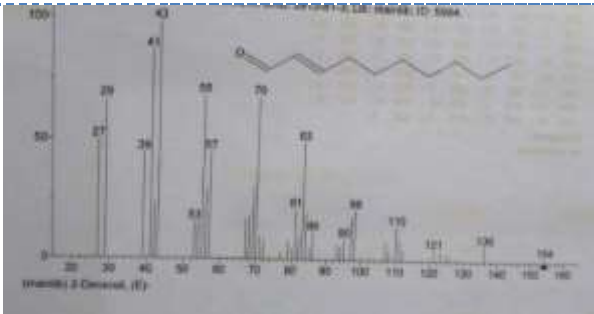
(Continuação Tabela XI.2)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	875	932	81,8
dibromoclorometano			
	782	934	59,9
4-cloro-2-metil-2-butanol			
	883	966	96,2
tetracloroetileno			
	887	893	90,3
2,3-dicloro-2-metilbutano			

(Continuação Tabela XI.2)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
1,1,1-tricloro-2-propanona	836	888	97,8
			
(cis/trans)-1,1-dicloro-2,3-dimetilciclopropano	723	801	76,2
			
2-cloro-1,3-ciclopentanodiona	667	795	26,7
			
2,3-dicloro-2-metilpropanal	607	658	21,9
			

(Continuação Tabela XI.2)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	680	786	41,8
2-cloro-5-fluorpirazina			
	646	960	13,2
(E ou Z)-2-decenal			

- Santa Águeda- Barragem (remoção dos amostradores do terreno)
- Cronomatograma

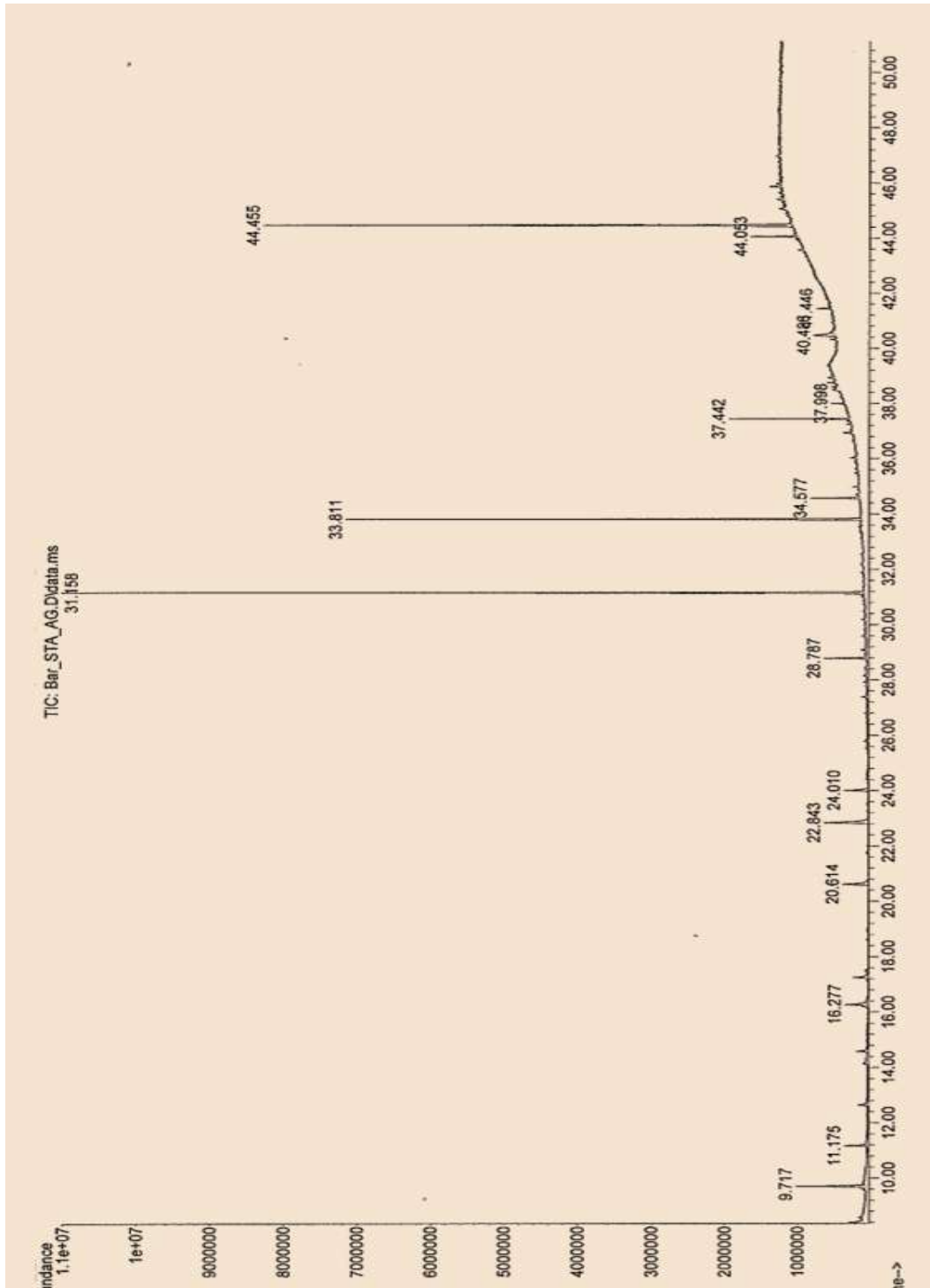
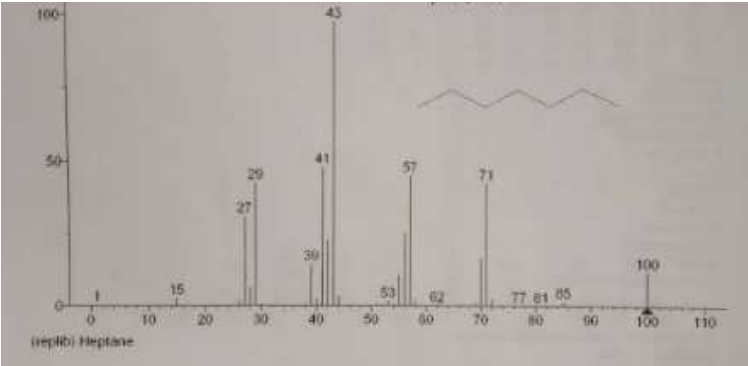
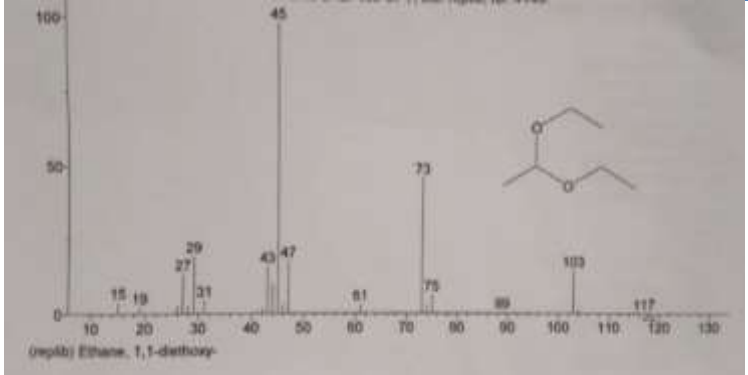
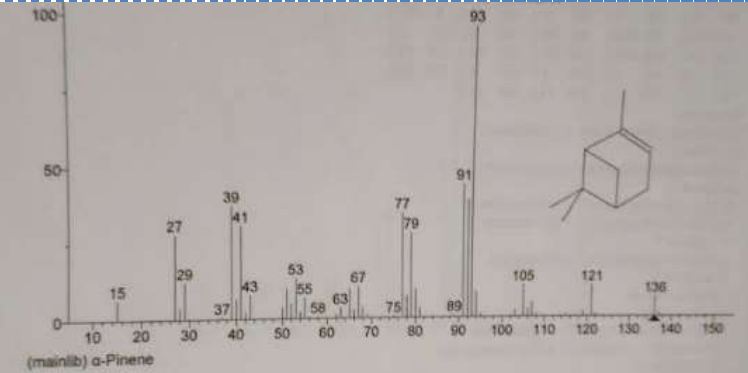


Figura XI. 3- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da remoção dos amostradores passivos, na Barragem de Santa Águeda.

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XI. 3- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, para a amostragem pontual de água, na Barragem de Santa Águeda, no dia da remoção dos amostradores no terreno.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
heptano	906	925	76,5
			
dietil acetal acetaldeido	843	941	91
			
(+/-) α -pineno	908	941	14,3
			

(Continuação Tabela XI.3)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
3-careno	860	922	10,3

(mainlib) 3-Carene

m/z	Relative Intensity (%)
27	~5
41	~10
53	~5
67	~5
79	~35
91	~55
93	100
105	~15
121	~25
136	~15

- Santa Águeda- ETA (remoção dos amostradores do terreno)

➤ Cronomatograma

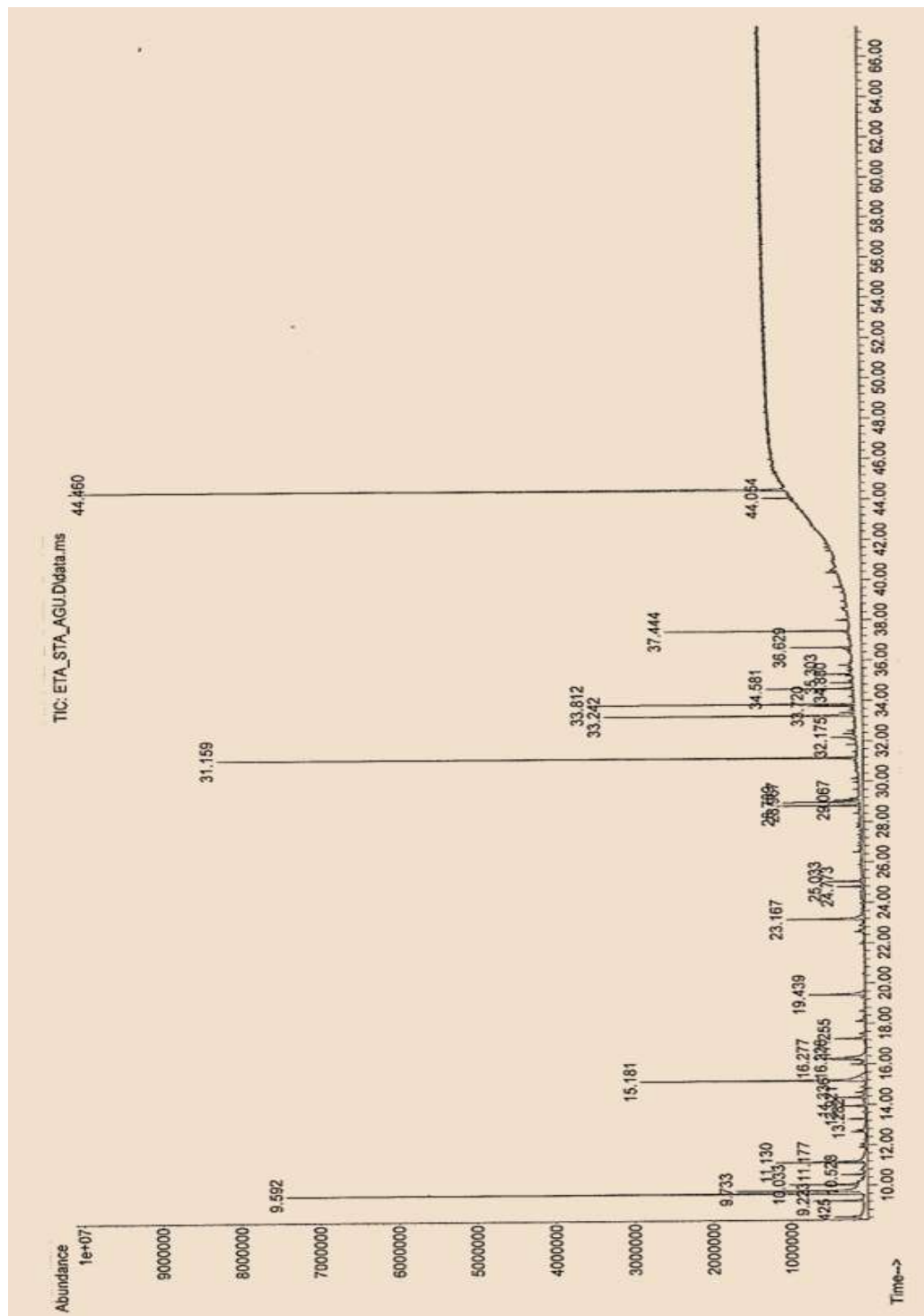


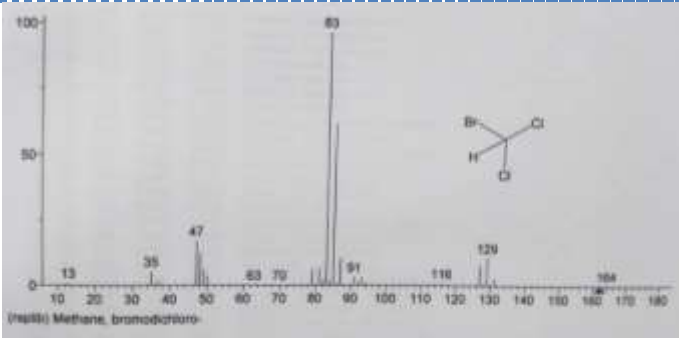
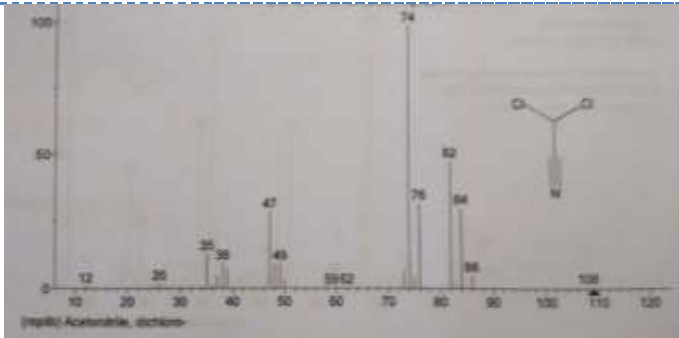
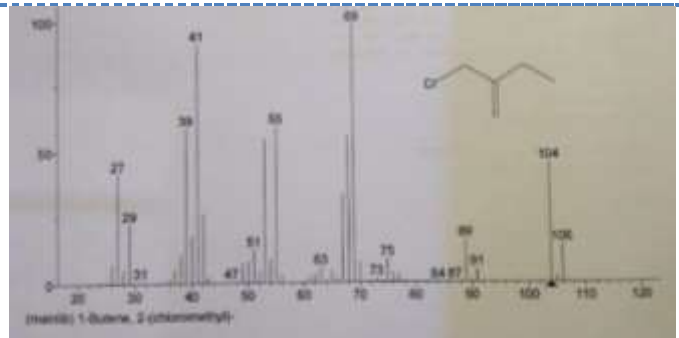
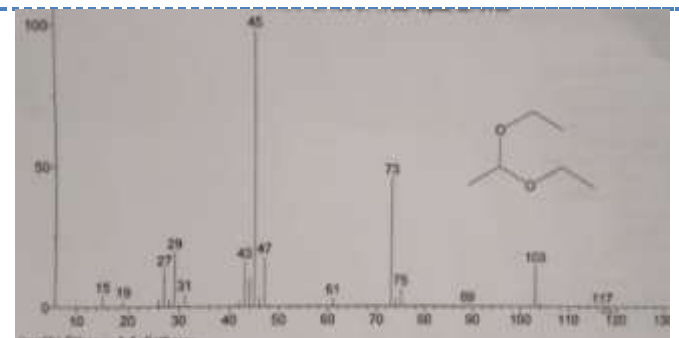
Figura XI. 4- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da remoção dos amostradores passivos, na ETA de Santa Águeda

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

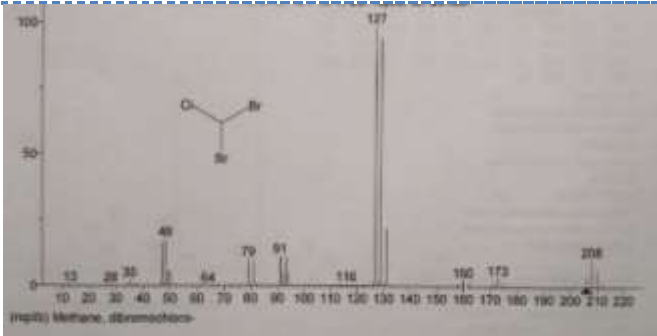
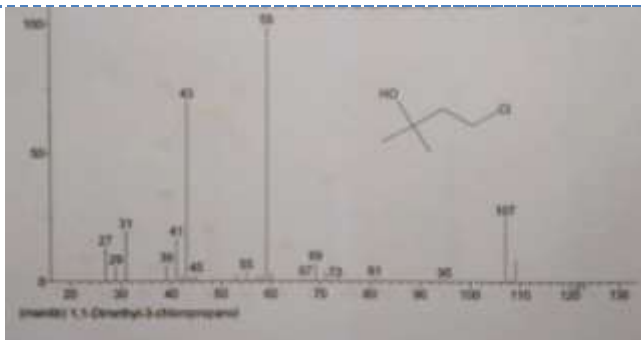
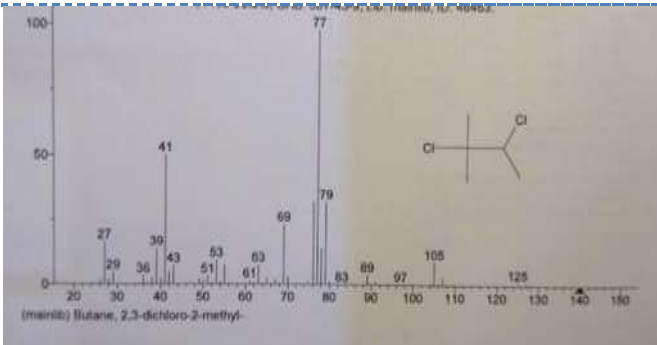
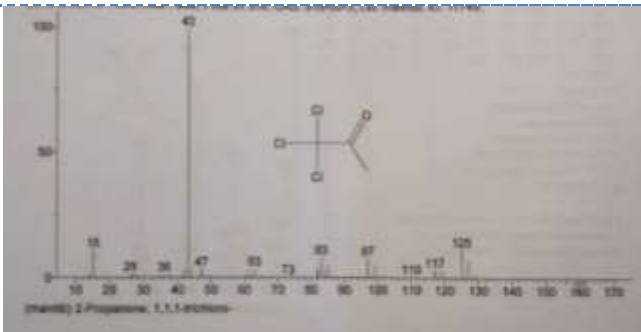
Tabela XI. 4- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, para a amostragem pontual de água, na ETA de Santa Águeda, no dia da remoção dos amostradores no terreno.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
1-cloro-2-propanona	906	940	96,3
3-cloro-2-metil-1-buteno	930	938	39,4
heptano			

(Continuação Tabela XI.4)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
bromodiclorometano	906	925	76,5
			
dicloroacetoneitrilo	843	941	91
			
2-clorometil-1-buteno	856	901	61,7
			
dietil acetal acetaldeido	813	907	86,9
			

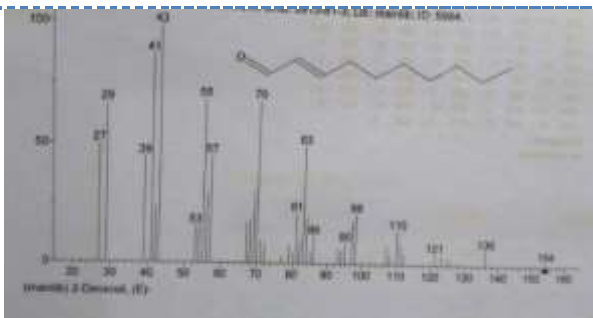
(Continuação Tabela XI.4)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	878	917	84,9
dibromoclorometano			
	812	950	78,4
4-cloro-2-metil-2-butanol			
	886	890	89,5
2,3-dicloro-2-metilbutano			
	836	880	94,5
1,1,1-tricloro-2-propanona			

(Continuação Tabela XI.4)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
(cis/trans)-1,1-dicloro-2,3-dimetilciclopropano	710	800	75
2-cloro-1,3-ciclopentanodiona	838	872	23,8
2,3-dicloro-2-metilpropanal	807	860	30,3
2-cloro-5-fluorpirazina	781	853	48,4

(Continuação Tabela XI.4)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	746	860	23,7
(E ou Z)-2-decenal			

- Cabril- Barragem (colocação dos amostradores do terreno)

➤ Cronomatograma

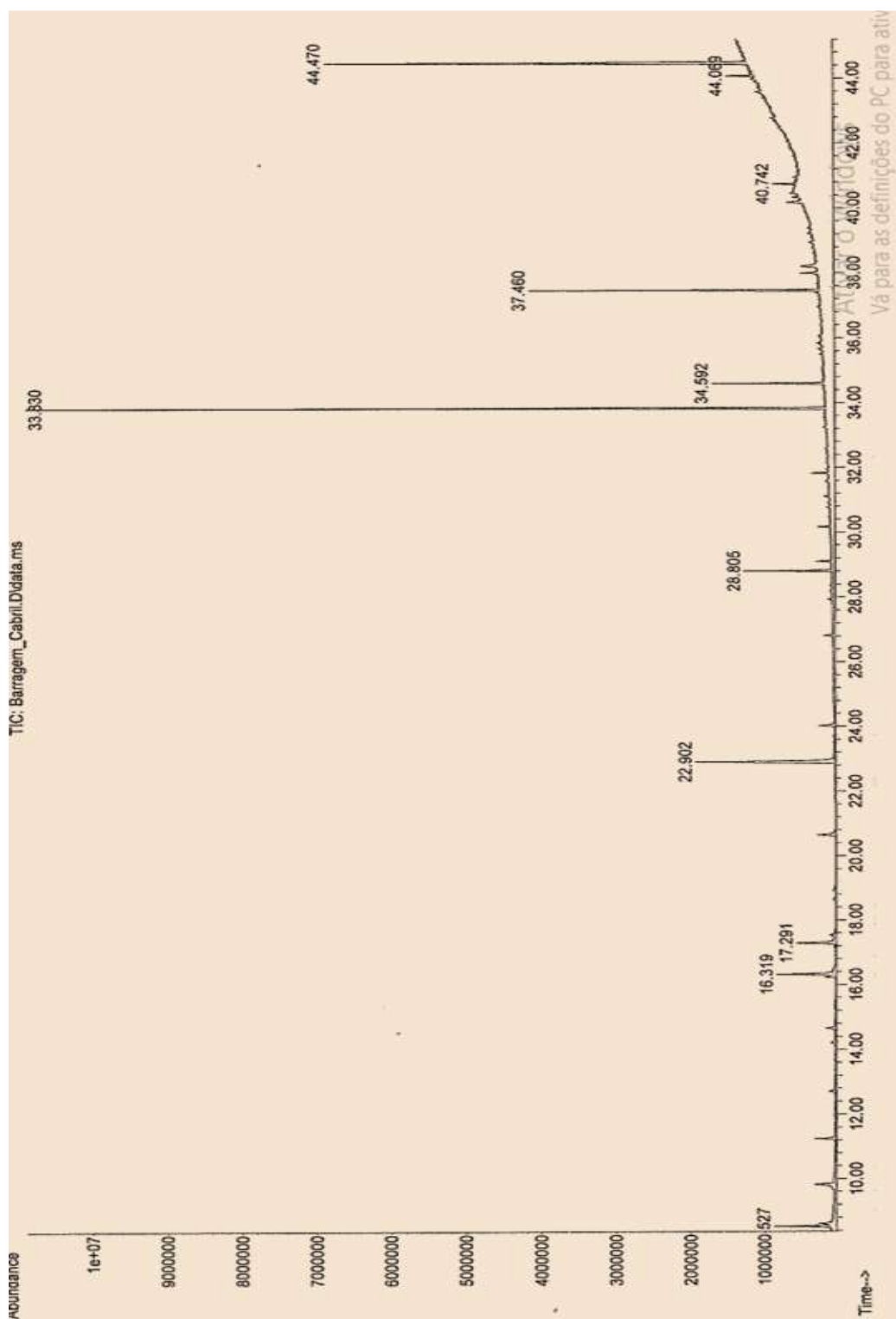
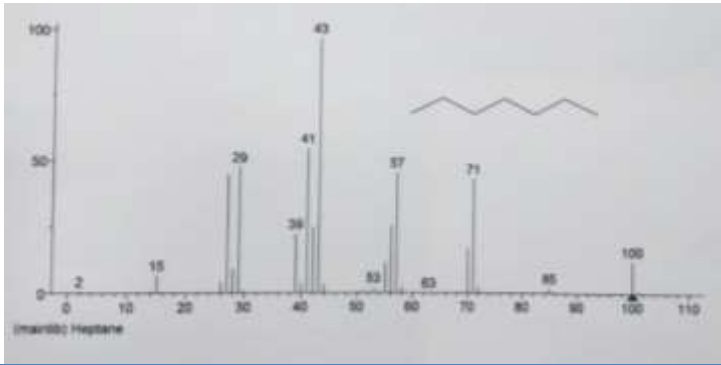
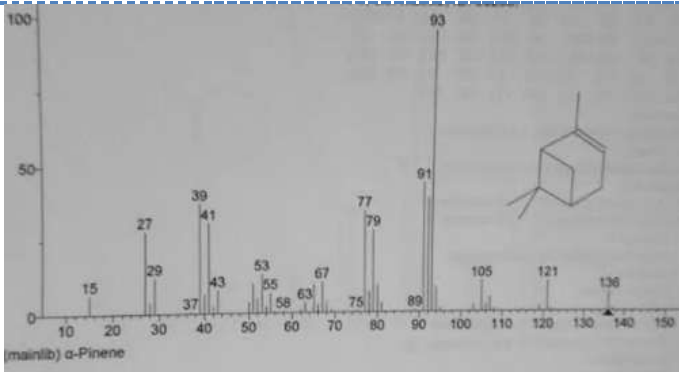
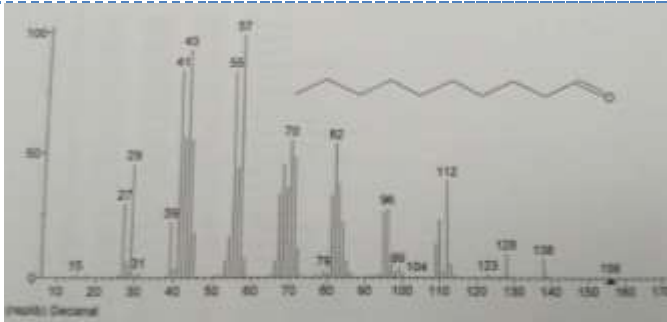


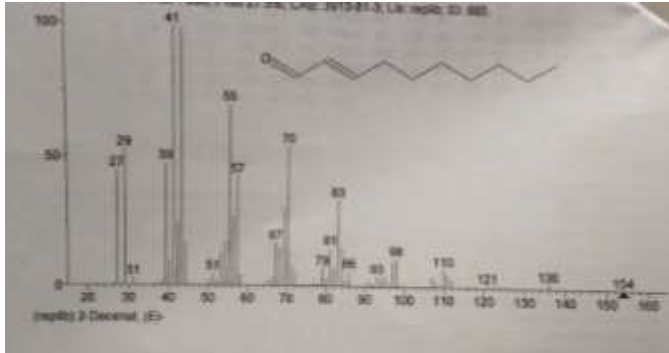
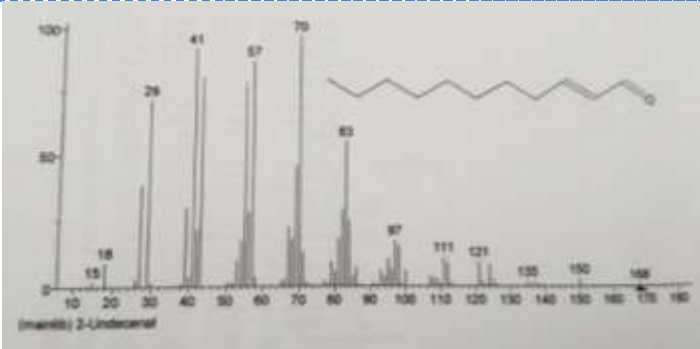
Figura XI. 5- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da colocação dos amostradores passivos, na Barragem do Cabril.

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XI. 5- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, para a amostragem pontual de água, na Barragem do Cabril, no dia da colocação dos amostradores no terreno.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
heptano	794	886	62,8
			
α -pineno	902	928	24,1
			
decanal	792	886	37,8
			

(Continuação Tabela XI.5)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
(E ou Z) 2-decenal	766	899	27,5
			
(E ou Z) 2-undecenal	745	900	40,9
			

- Cabril- ETA (colocação dos amostradores do terreno)

➤ Cronomatograma

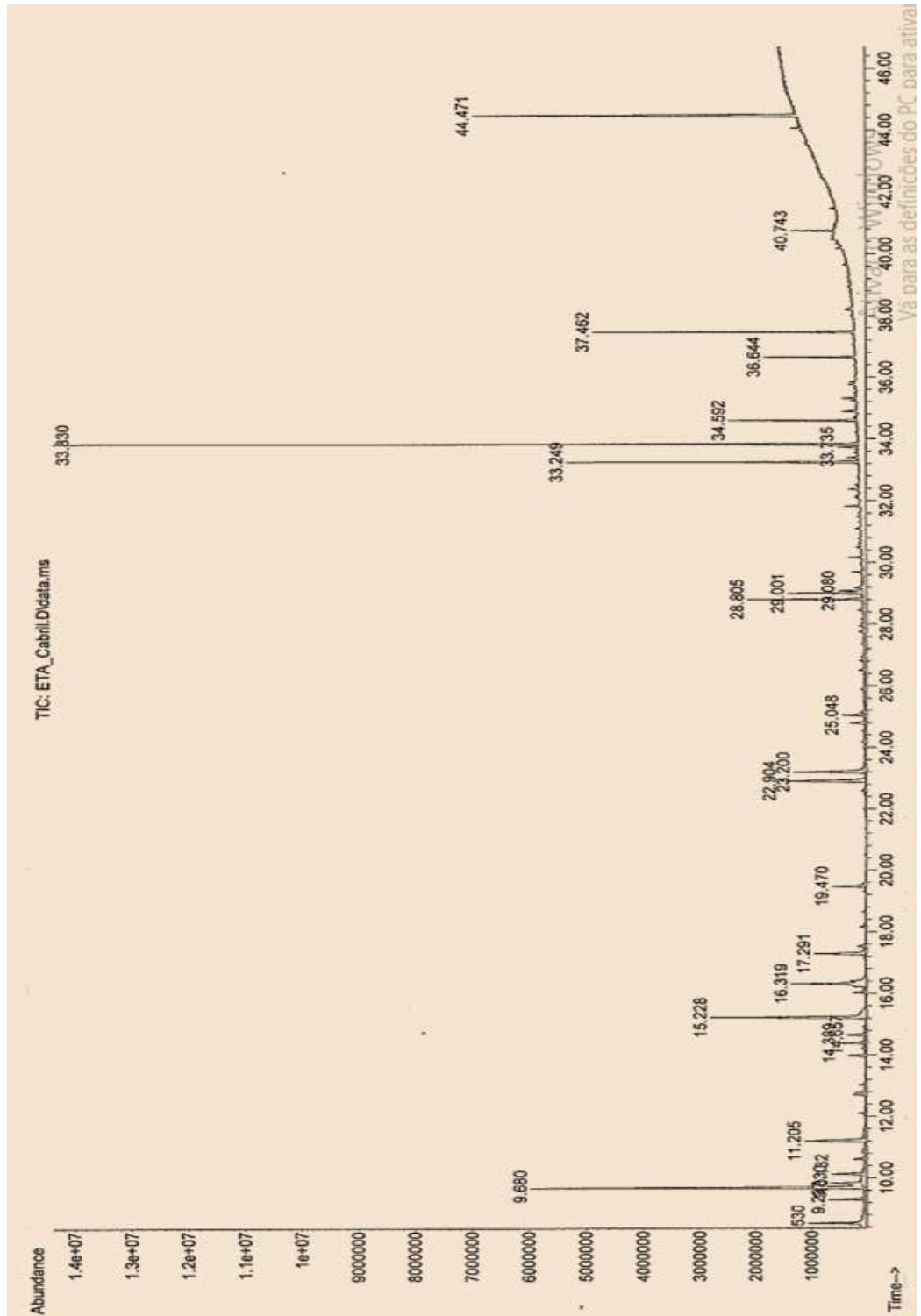


Figura XI. 6- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da colocação dos amostradores passivos, na ETA do Cabril.

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XI. 6- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, para a amostragem pontual de água, na ETA do Cabril, no dia da colocação dos amostradores no terreno.

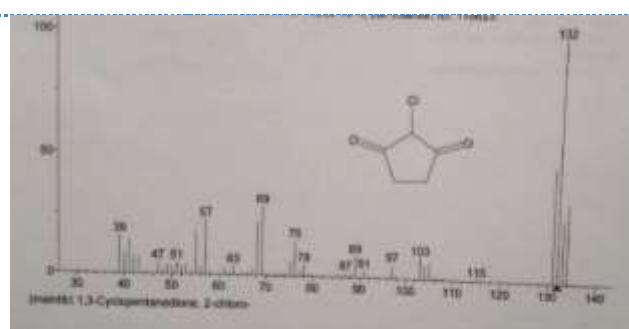
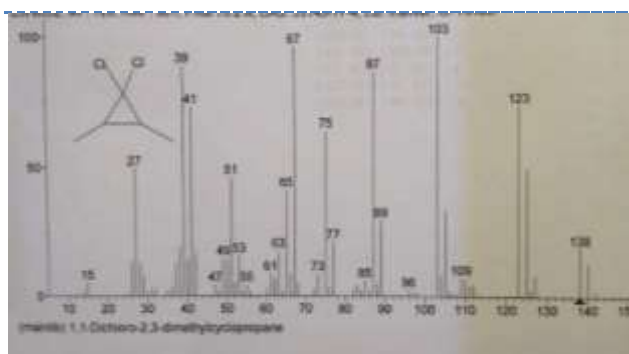
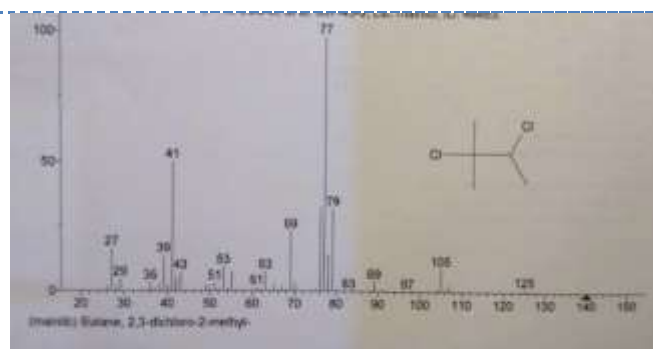
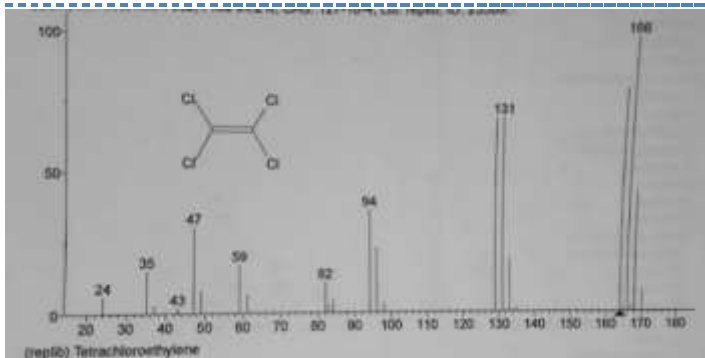
Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	873	933	96
1-cloro-2-propanona			
	925	928	45,9
3-cloro-2-metil-1-buteno			
	860	896	45,9
heptano			

(Continuação Tabela XI.6)

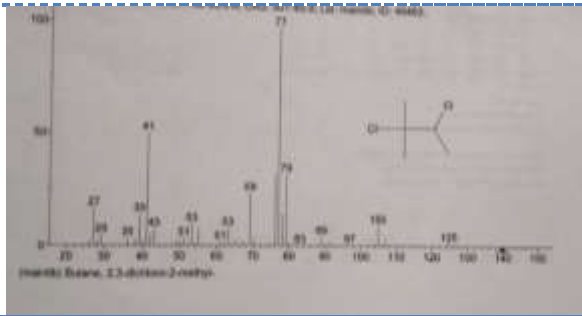
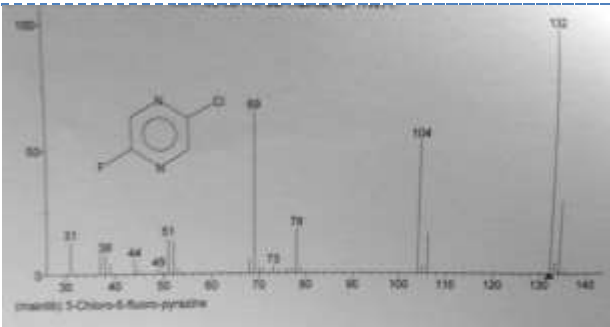
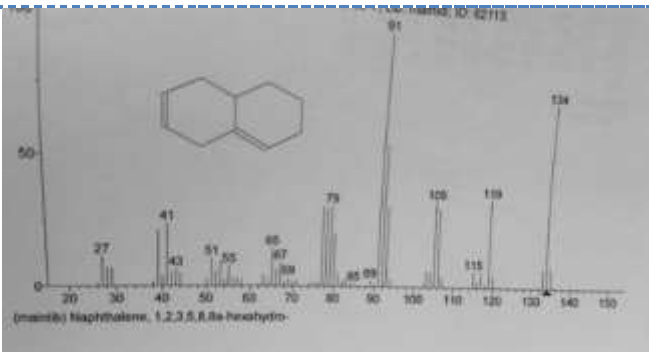
Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	846	920	94,8
bromodichlorometano			
	879	899	64,3
2-clorometil-1-buteno			
	814	873	69,9
dibromoclorometano			
	818	958	71,9
4-cloro-2-metil-2-butanol			

(Continuação Tabela XI.6)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
tetracloroetileno	911	929	96,3
2,3-dicloro-2-metilbutano	887	891	89,6
(cis/trans)-1,1-dicloro-2,3-dimetilciclopropano	683	754	52,1
2-cloro-1,3-ciclopentanodiona	639	680	33,3



(Continuação Tabela XI.6)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
2,3-dicloro-2-metilpropanal	693	774	39,1
			
2-cloro-5-fluorpirazina	978	783	50,1
			
1,2,3,5,8,8a-hexahidronaftaleno	829	672	15,3
			

- Cabril- Barragem (remoção dos amostradores do terreno)

➤ Cronomatograma

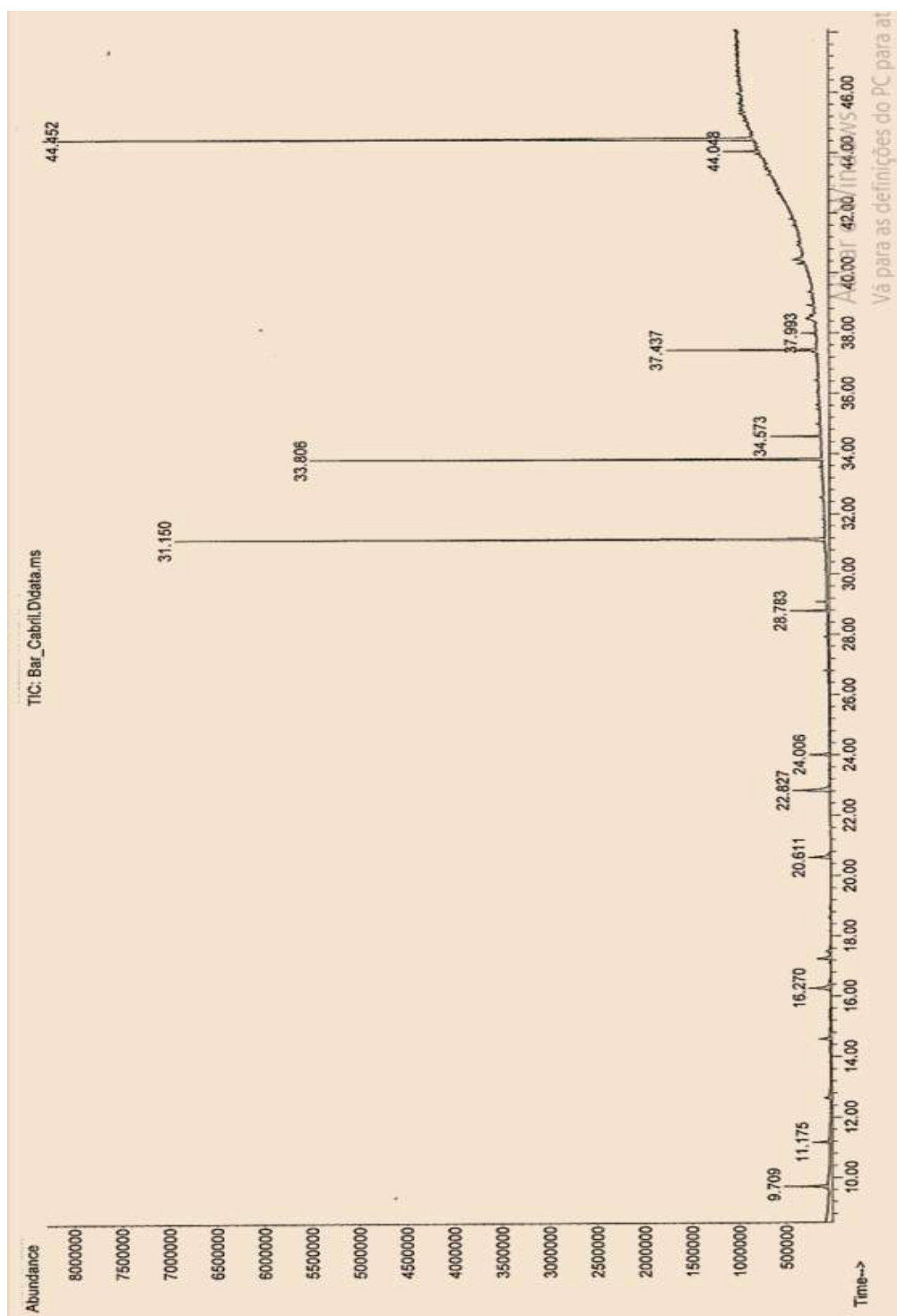


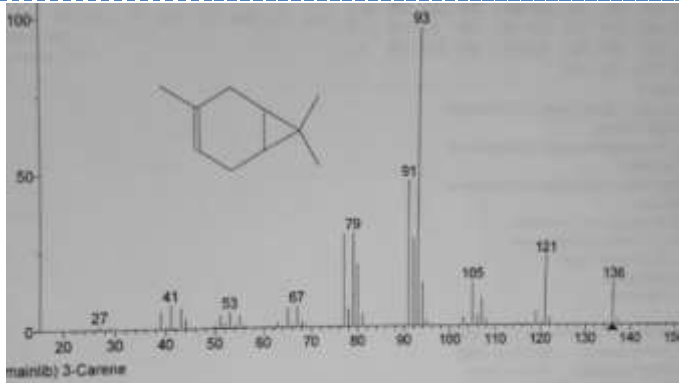
Figura XI. 7- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da remoção dos amostradores passivos, na Barragem do Cabril.

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XI. 7- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, para a amostragem pontual de água, na Barragem do Cabril, no dia da remoção dos amostradores no terreno.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
heptano	854	902	62
dietil acetal acetaldeido	781	929	75,7
α -pineno	808	919	93,2

(Continuação Tabela XI.7)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	844	900	28,4
3-careno	 <p>main(6) 3-Carene</p>		

- Cabril- ETA (remoção dos amostradores do terreno)

➤ Cronomatograma

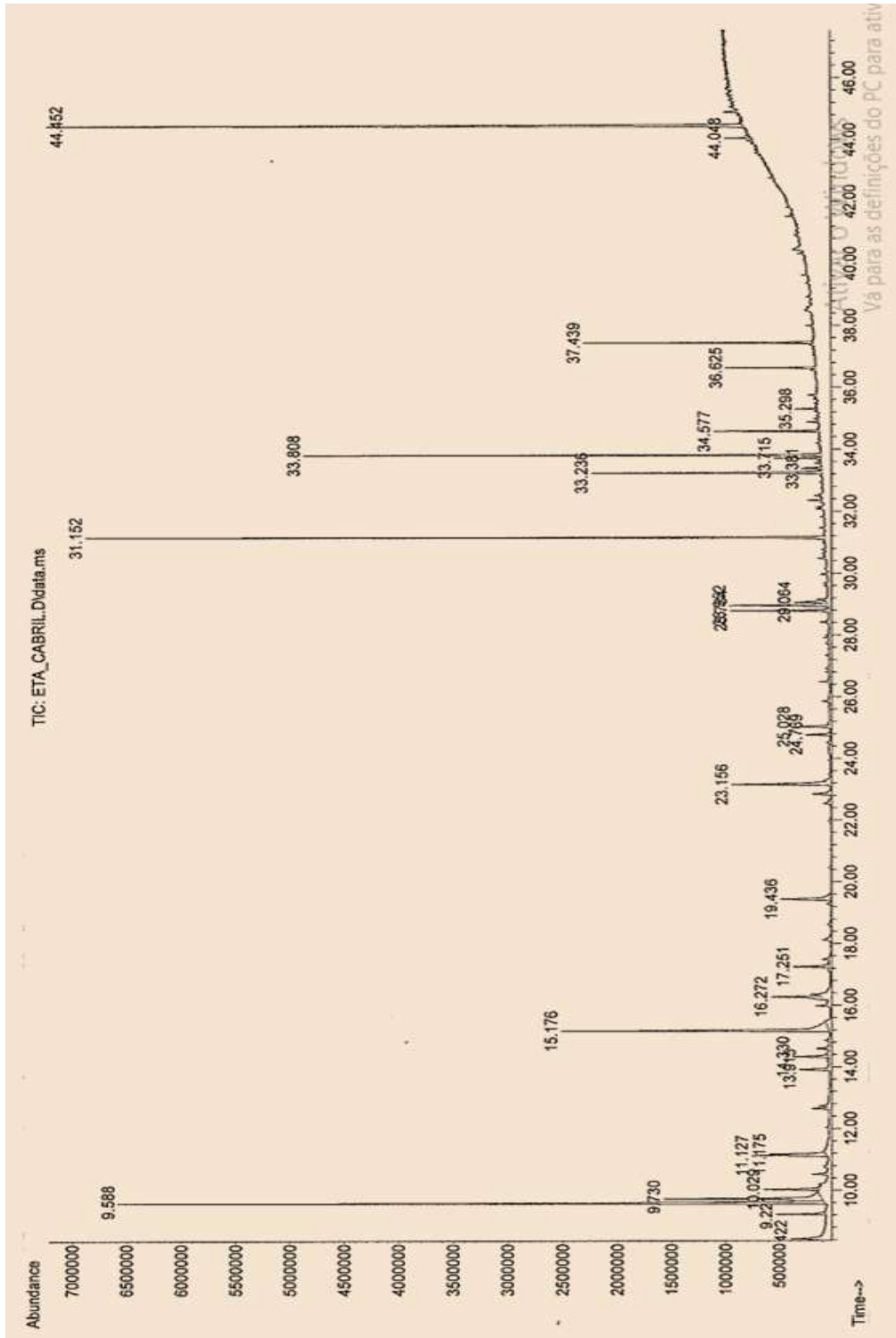


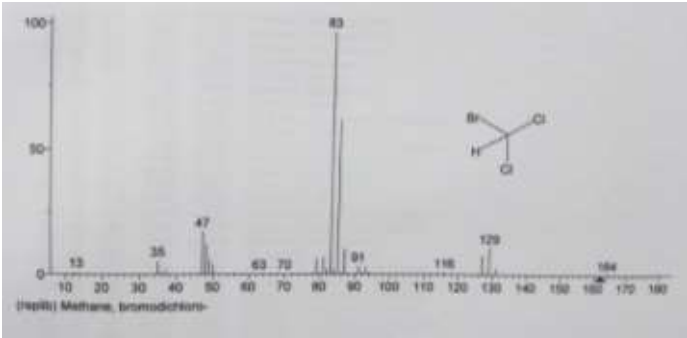
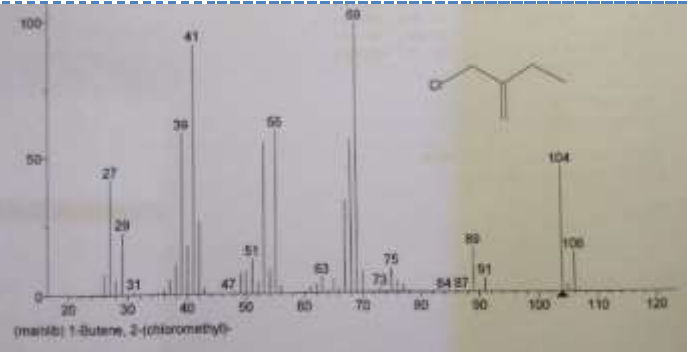
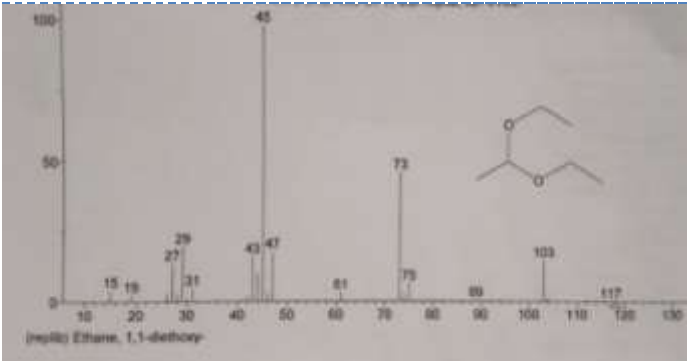
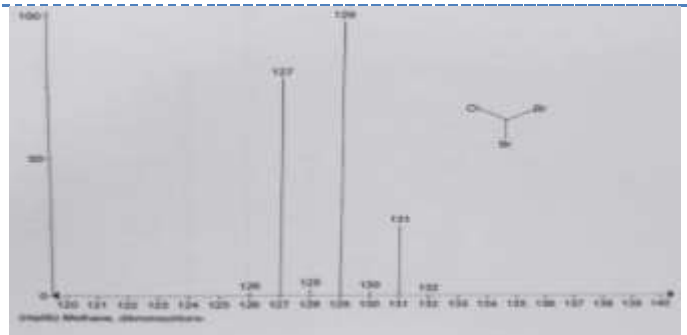
Figura XI. 8- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na amostra de água, no dia da remoção dos amostradores passivos, na ETA do Cabril.

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

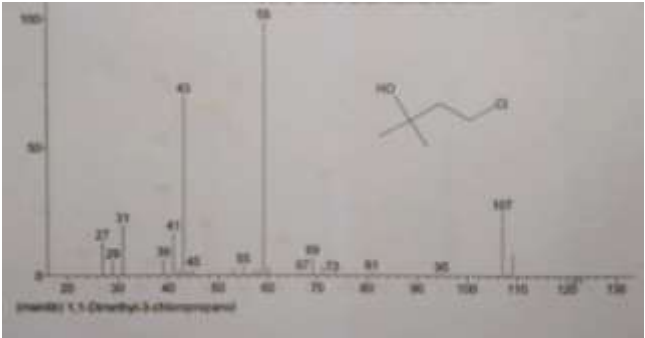
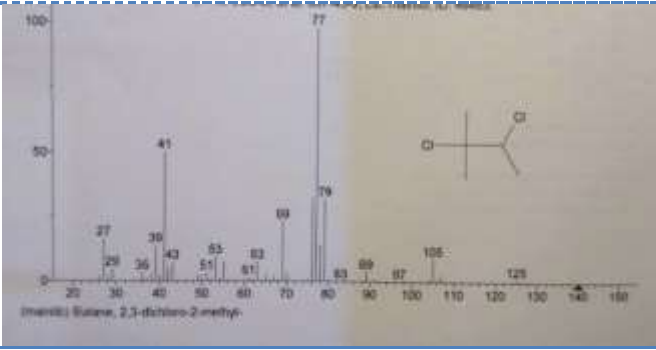
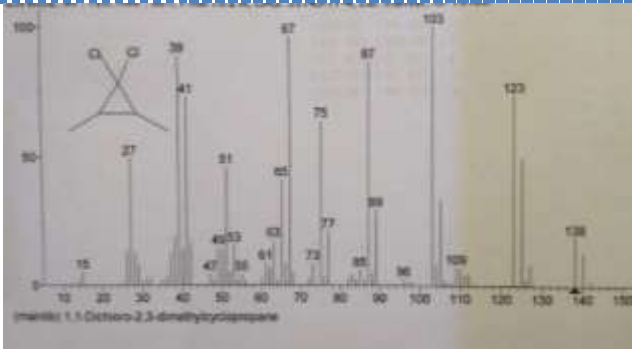
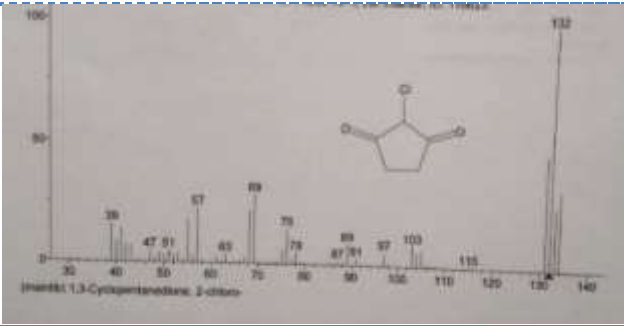
Tabela XI. 8- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, para a amostragem pontual de água, na ETA do Cabril, no dia da remoção dos amostradores no terreno.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
1-cloro-2-propanona	876	962	96
3-cloro-2-metil-1-buteno	917	921	32
heptano	855	883	57,8

(Continuação da Tabela XI.8)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
bromodiclorometano	831	912	94,7
			
2-clorometil-1-buteno	882	914	61,7
			
dietil acetal acetaldeido	813	907	86,9
			
dibromoclorometano	891	927	84,1
			

(Continuação da Tabela XI.8)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
4-cloro-2-metil-2-butanol	891	927	84,1
			
2,3-dicloro-2-metilbutano	886	890	84,8
			
(cis/trans)-1,1-dicloro-2,3-dimetilciclopropano	756	835	24,3
			
2-cloro-1,3-ciclopentanodiona	672	785	23,8
			

(Continuação da Tabela XI.8)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	707	760	30,3
2,3-dicloro-2-metilpropanal			
	681	783	48,4
2-cloro-5-fluorpirazina			

- Reservatório dos Olivais
- Cromatograma

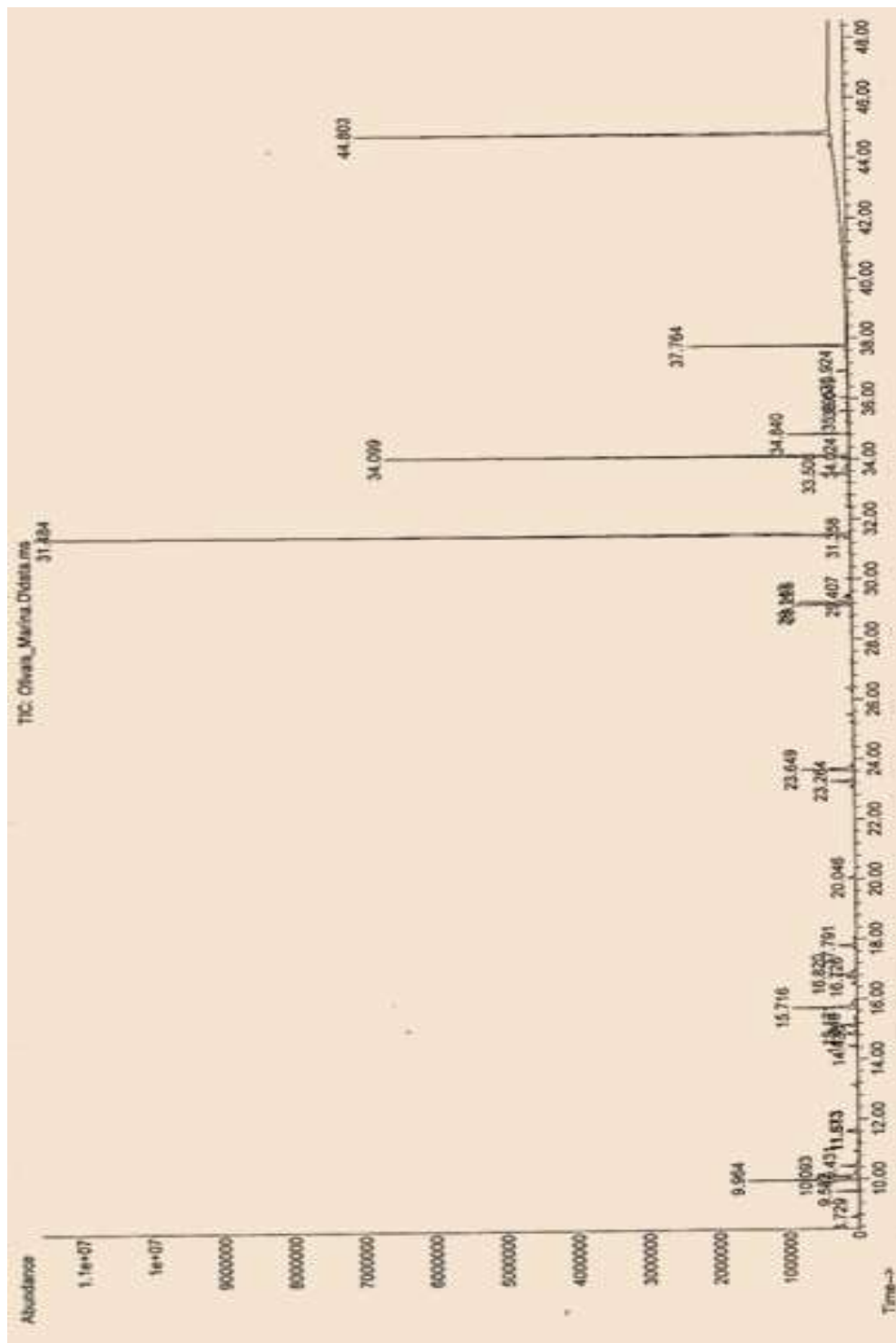


Figura XI. 9- Cromatograma dos compostos orgânicos detectados na amostra de água, no Reservatório dos Olivais.

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XI. 9- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, para a amostragem pontual de água, no Reservatório dos Olivais

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
1-cloro-2-propanona	936	963	96,7
3-cloro-2-metil-1-buteno	929	933	33
bromodiclorometano	886	926	96,7

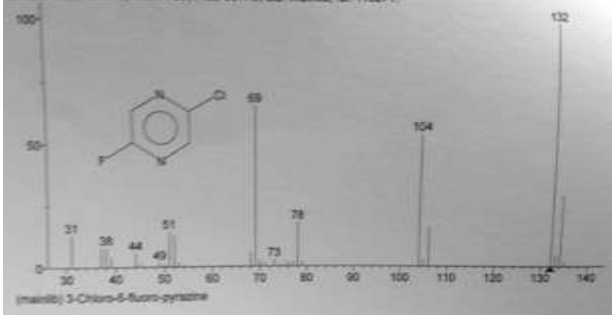
(Continuação Tabela XI.9)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	878	908	98,8
dicloroacetnitrilo			
	925	936	69,3
2-clorometil-1-buteno			
	908	920	69,3
dibromoclorometano			
	875	955	82,3
4-cloro-2-metil-2-butanol			

(Continuação Tabela XI.9)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
(cis/trans)-1,1-dicloro-2,3-dimetilciclopropano	653	710	37,3
2-cloro-1,3-ciclopentanodiona	664	731	35,1
2,3-dicloro-2-metilpropanal	600	642	18,6
1,2,3-tricloro-2-metilpropano	766	805	23,1

(Continuação Tabela XI.9)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	702	781	60,2
2-cloro-5-fluorpirazina	 <p>(main): 3-Chloro-5-fluoro-pyridine</p>		

Amostradores passivos

- Santa Águeda
- POCIS- Pesticida
- Cronomatograma para a Barragem de Santa Águeda

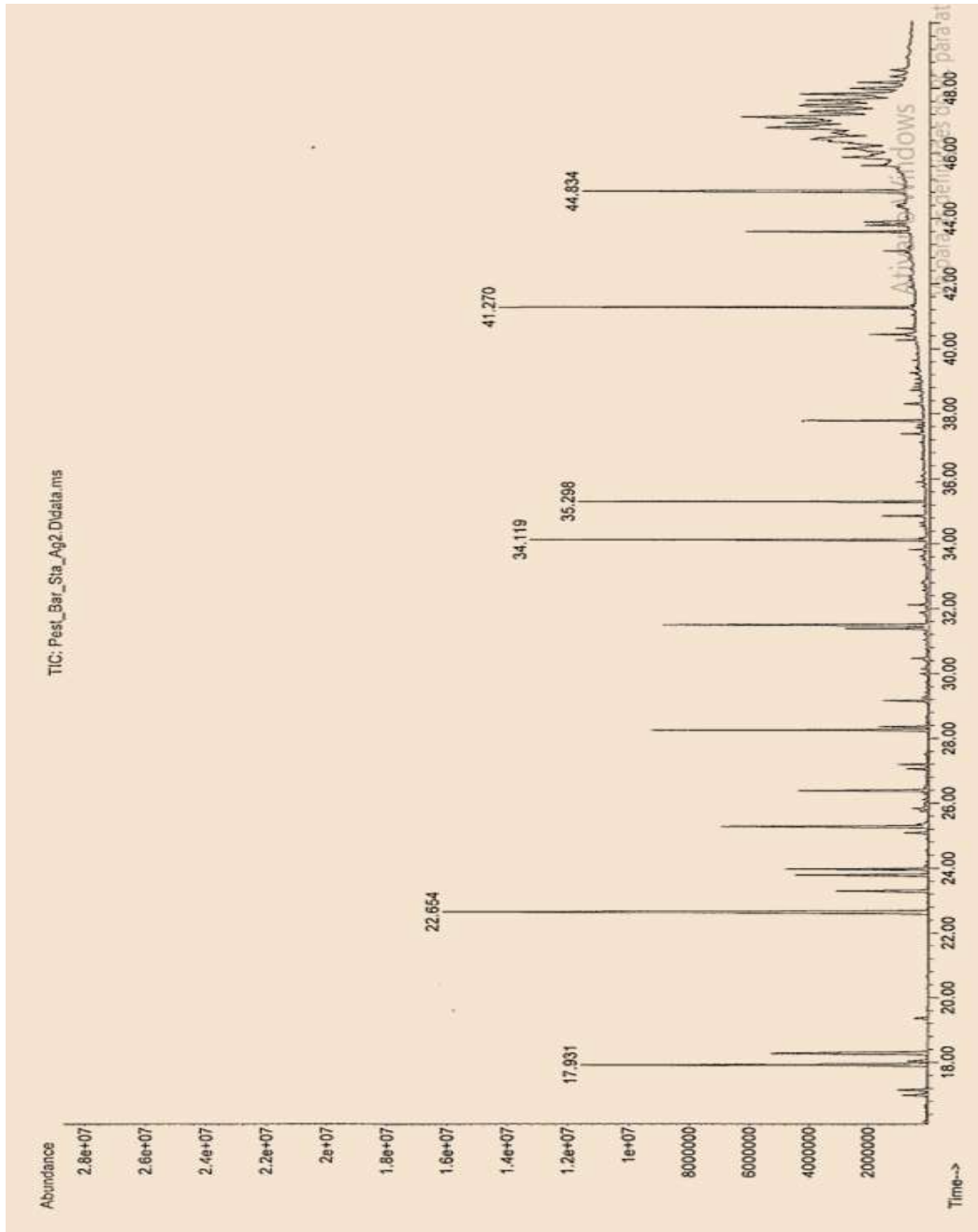
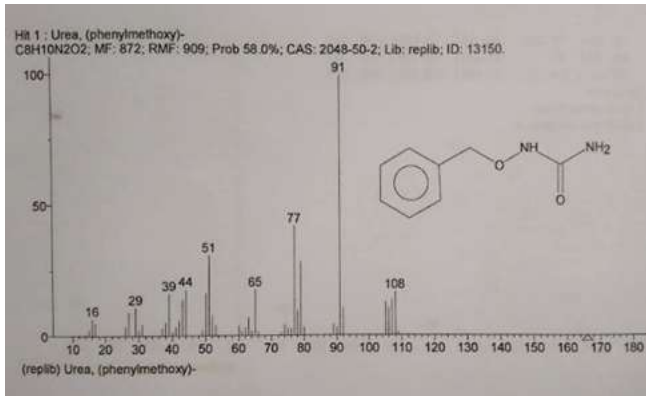
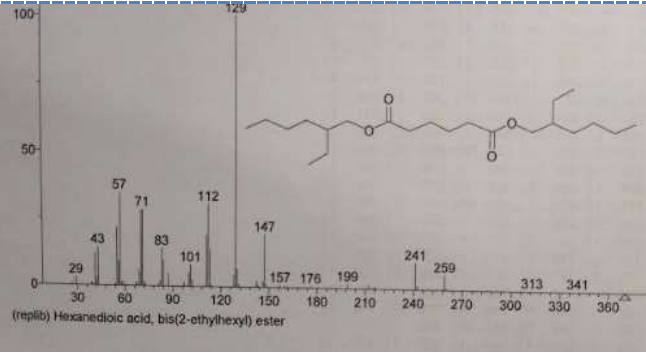
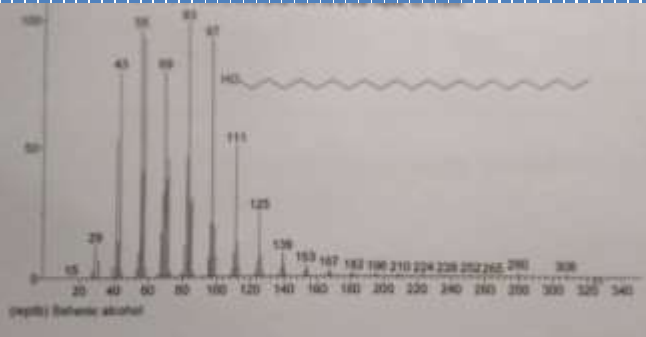


Figura XI. 10- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na Barragem de Santa Águeda, pelo amostrador POCIS-Pesticida.

- Compostos identificados pela biblioteca de espectros para a Barragem de Santa Águeda

Tabela XI. 10- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador POCIS-Pesticida, na Barragem de Santa Águeda.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
(fenilmetoxi)-ureia	881	912	68,2
			
Bis-(2-etilhexil) adipato	653	721	17,3
			
docosanol	891	912	26,71
			

- Cronomatograma para a ETA de Santa Águeda

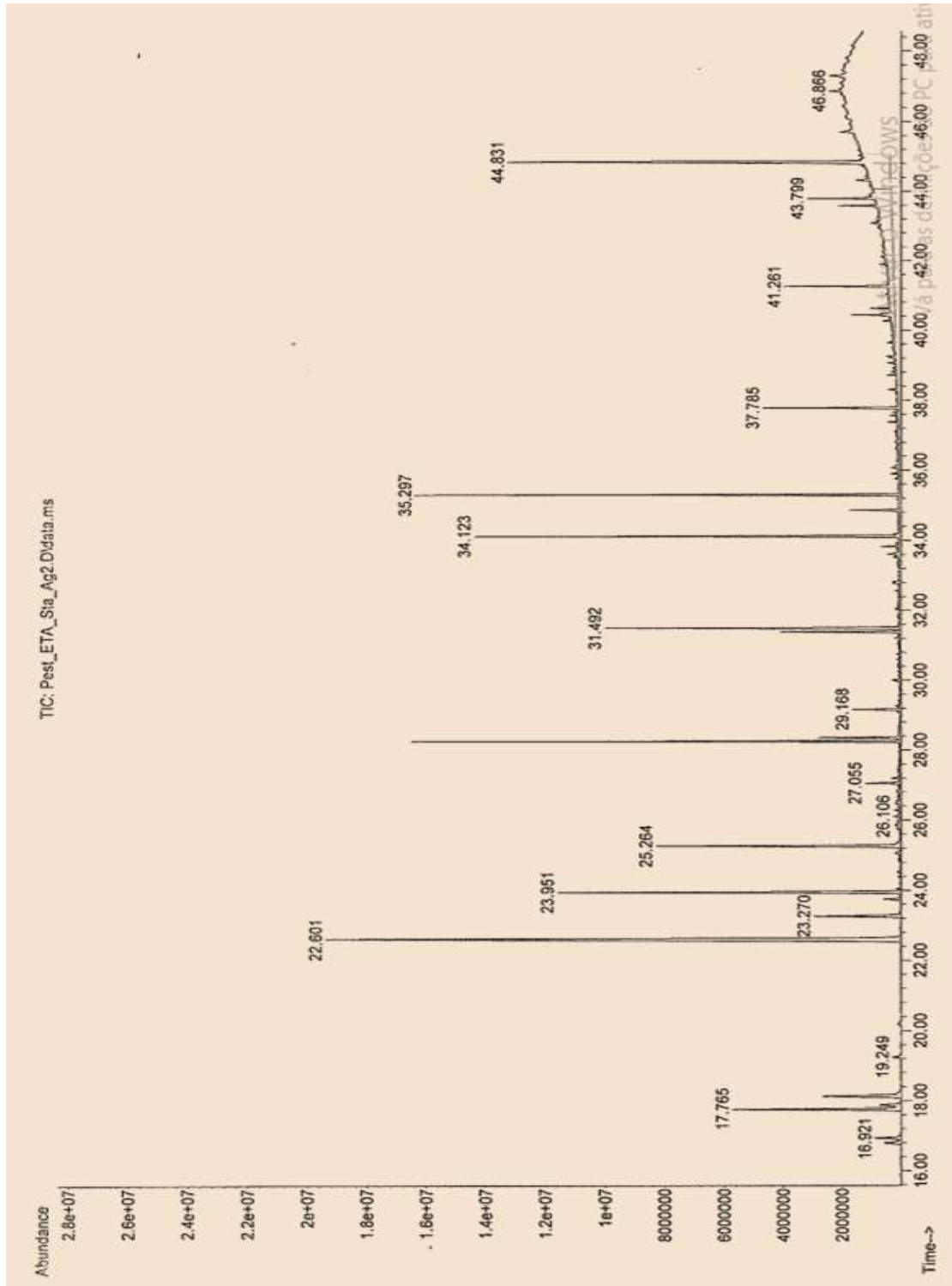
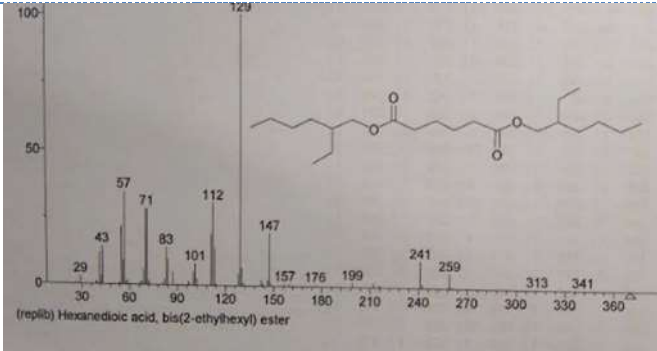
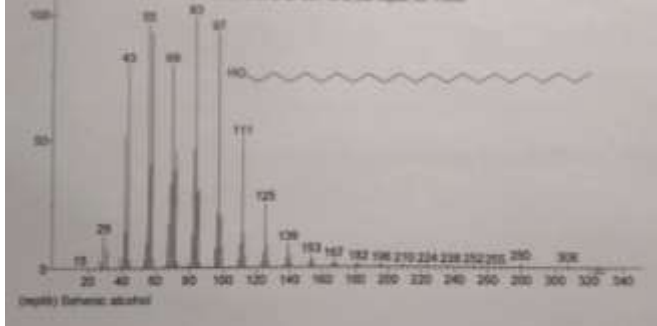


Figura XI. 11- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na ETA de Santa Águeda, pelo amostrador POCIS-Pesticida.

- Compostos identificados pela biblioteca de espectros para a ETA de Santa Águeda

Tabela XI. 11- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador POCIS-Pesticida, na ETA de Santa Águeda.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
Bis-(2-etilhexil) adipato	726	800	32,3
			
docosanol	909	926	35,4
			

- POCIS- FÁRMACO
- Cronomatograma para a Barragem de Santa Águeda

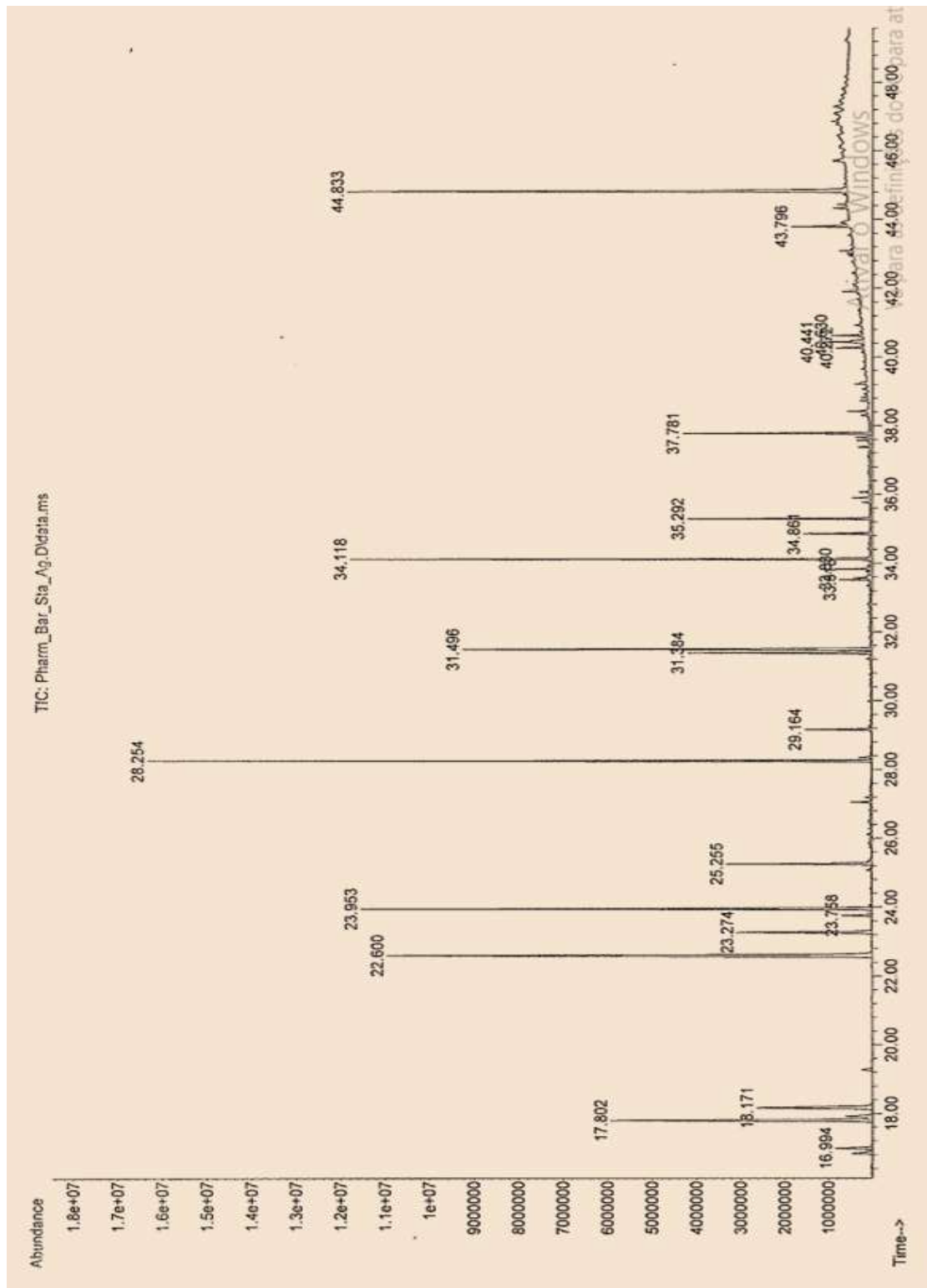
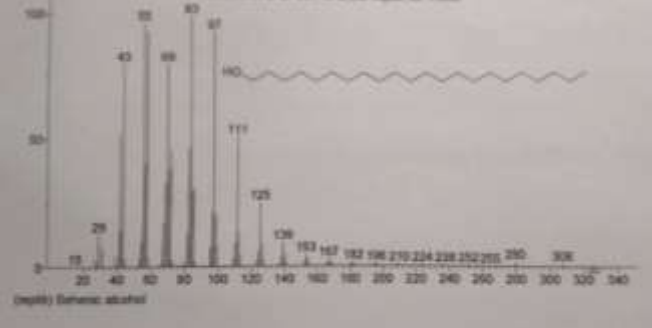


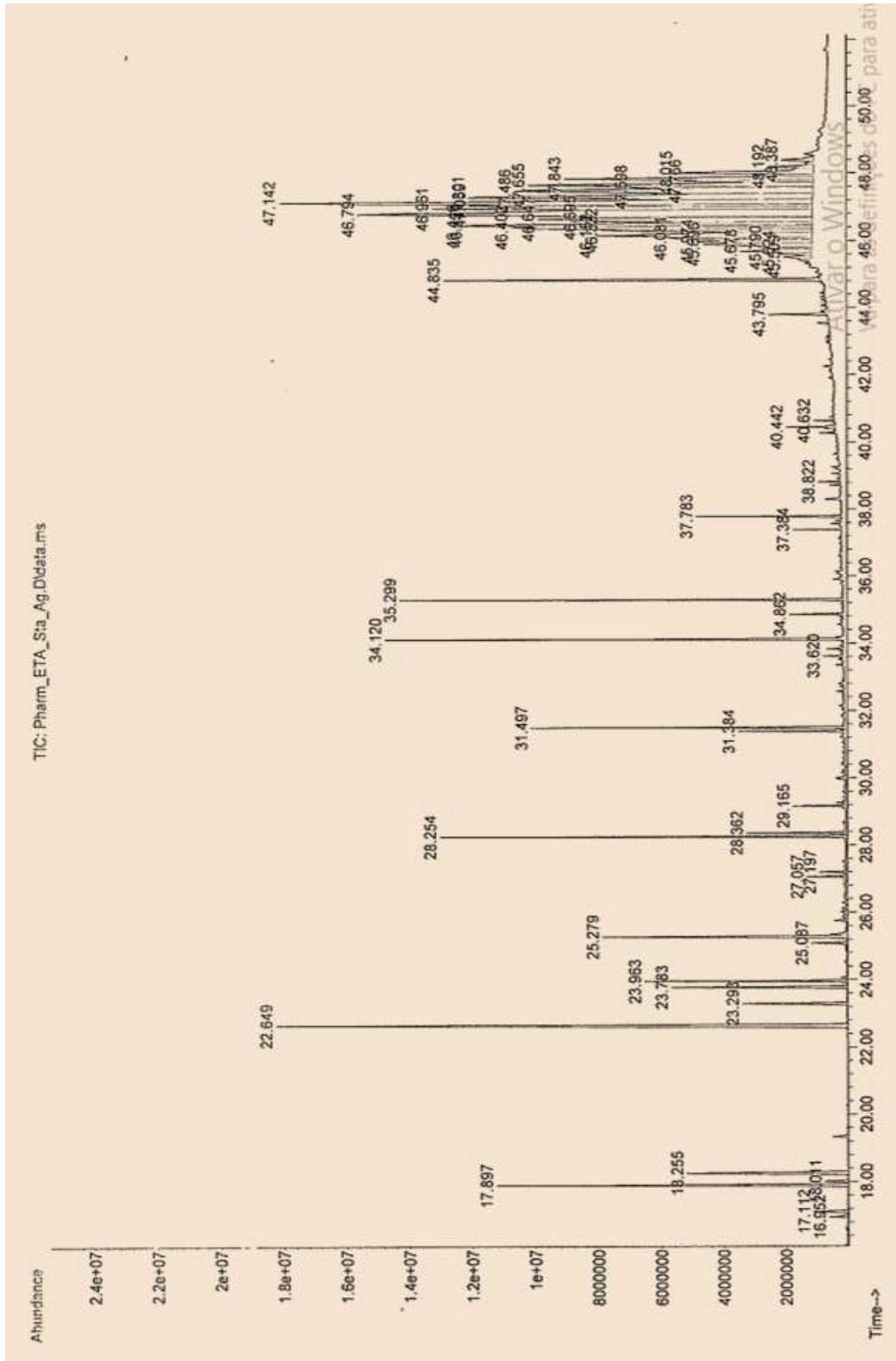
Figura XI. 12- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na Barragem de Santa Águeda, pelo amostrador POCIS-Fármaco.

- Compostos identificados pela biblioteca de espectros para a Barragem de Santa Águeda

Tabela XI. 12- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador POCIS-Fármaco, na Barragem de Santa Águeda.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	879	920	28,8
docosanol			

- Cronomatograma para a ETA de Santa Águeda



- Compostos identificados pela biblioteca de espectros para a ETA de Santa Águeda

Tabela XI. 13- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador POCIS-Fármaco, na ETA de Santa Águeda.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
1,1,2,2-tetracloroetano	796	860	98,5
(2,2-dicloroetil)-benzeno	879	901	76,3
Bis-(2-etilhexil) adipato	790	901	33,8
docosanol	879	918	30,5

- Compostos identificados pela biblioteca de espectros para a Barragem do Cabril

Tabela XI. 14- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador POCIS-Pesticida, na Barragem do Cabril.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
2,4-dimetil-1-hepteno	801	919	32,3
(fenilmetoxi)-ureia	890	933	74,5
Mono-(2-cloroetil) ftalato	688	706	32,1
docosanol	909	926	35,4

- Cronomatograma para a ETA do Cabril

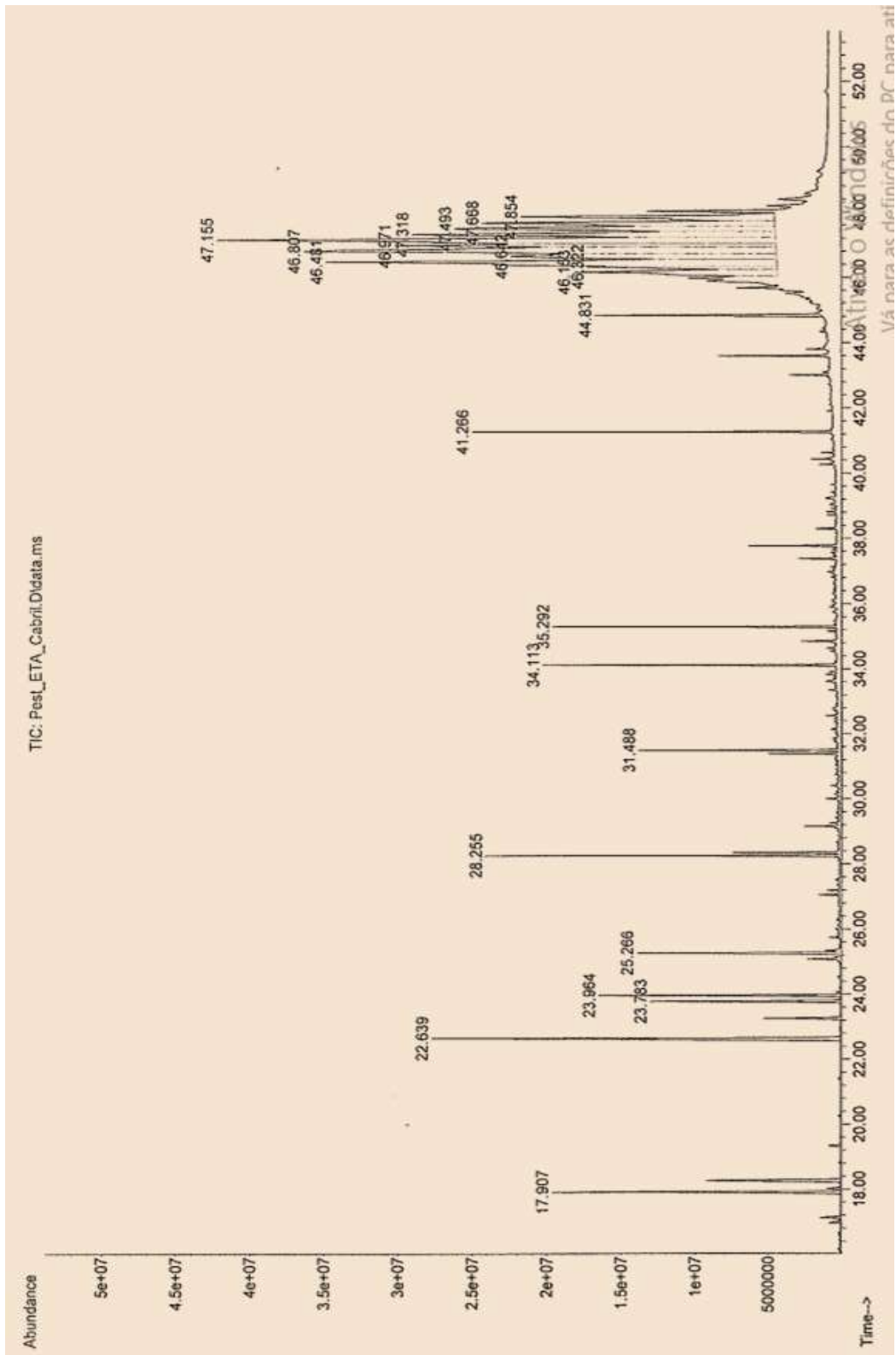
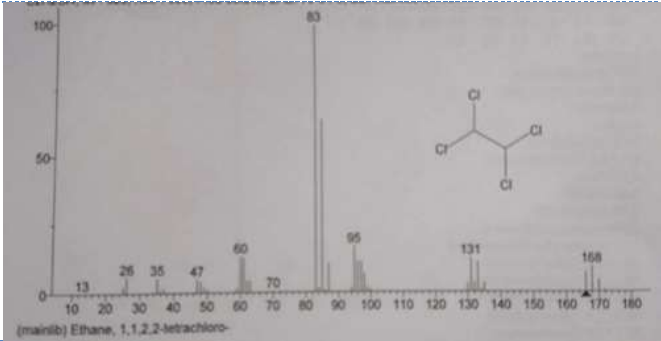
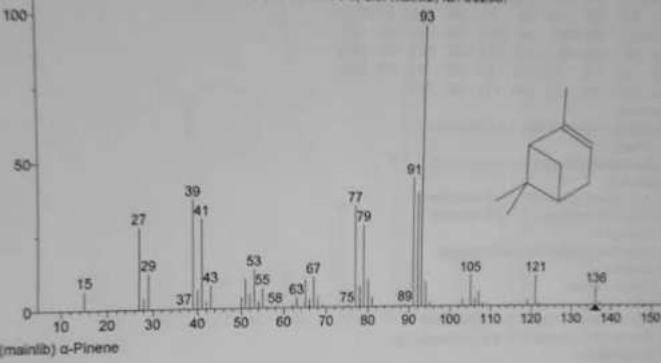
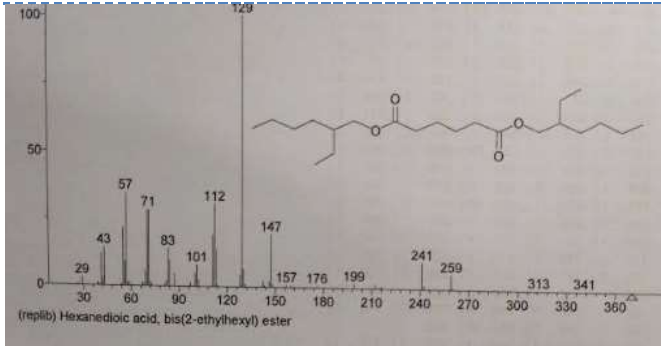


Figura XI. 15- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na ETA do Cabril, pelo amostrador POCIS-Pesticida

- Compostos identificados pela biblioteca de espectros para a ETA do Cabril

Tabela XI. 15- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador POCIS-Pesticida, na ETA do Cabril.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
1,1,2,2-tetracloroetano	736	850	87,1
			
α-pineno	902	945	26,1
			
Bis-(2-etilhexil) adipato	784	901	43,7
			

- POCIS- Fármaco
- Cronomatograma para a Barragem do Cabril

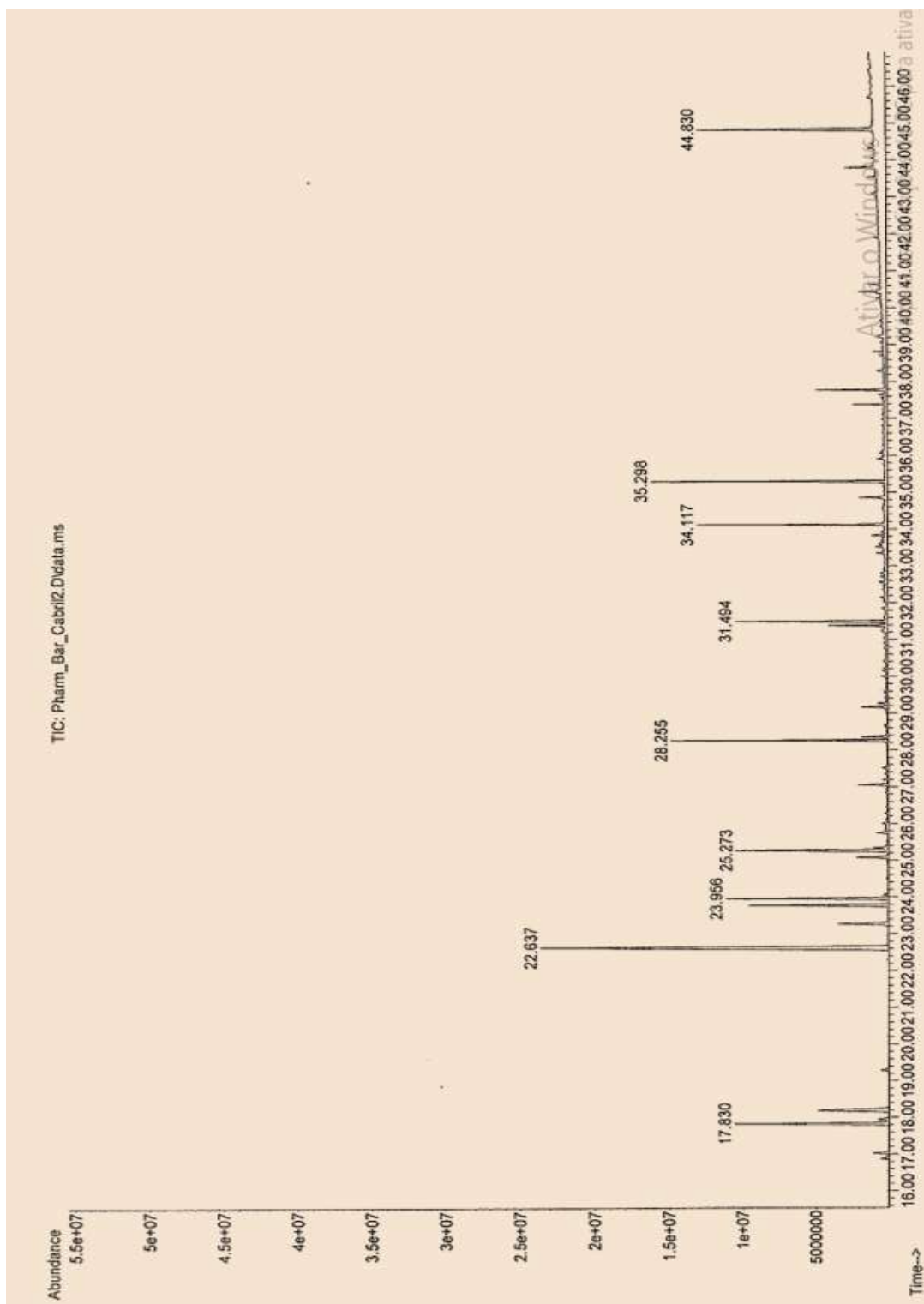


Figura XI. 16- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na Barragem do Cabril, pelo amostrador POCIS-Fármaco

- Compostos identificados pela biblioteca de espectros para a Barragem do Cabril

Tabela XI. 16- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador POCIS-Fármaco, na Barragem do Cabril.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
2,4-dimetil-1-hepteno	788	919	28,1
(fenilmetoxi)-ureia	896	929	72,2
Mono-(2-cloroetil) éster ftálico	667	706	24,3
docosanol	916	921	29,13

- Cronomatograma para a ETA do Cabril

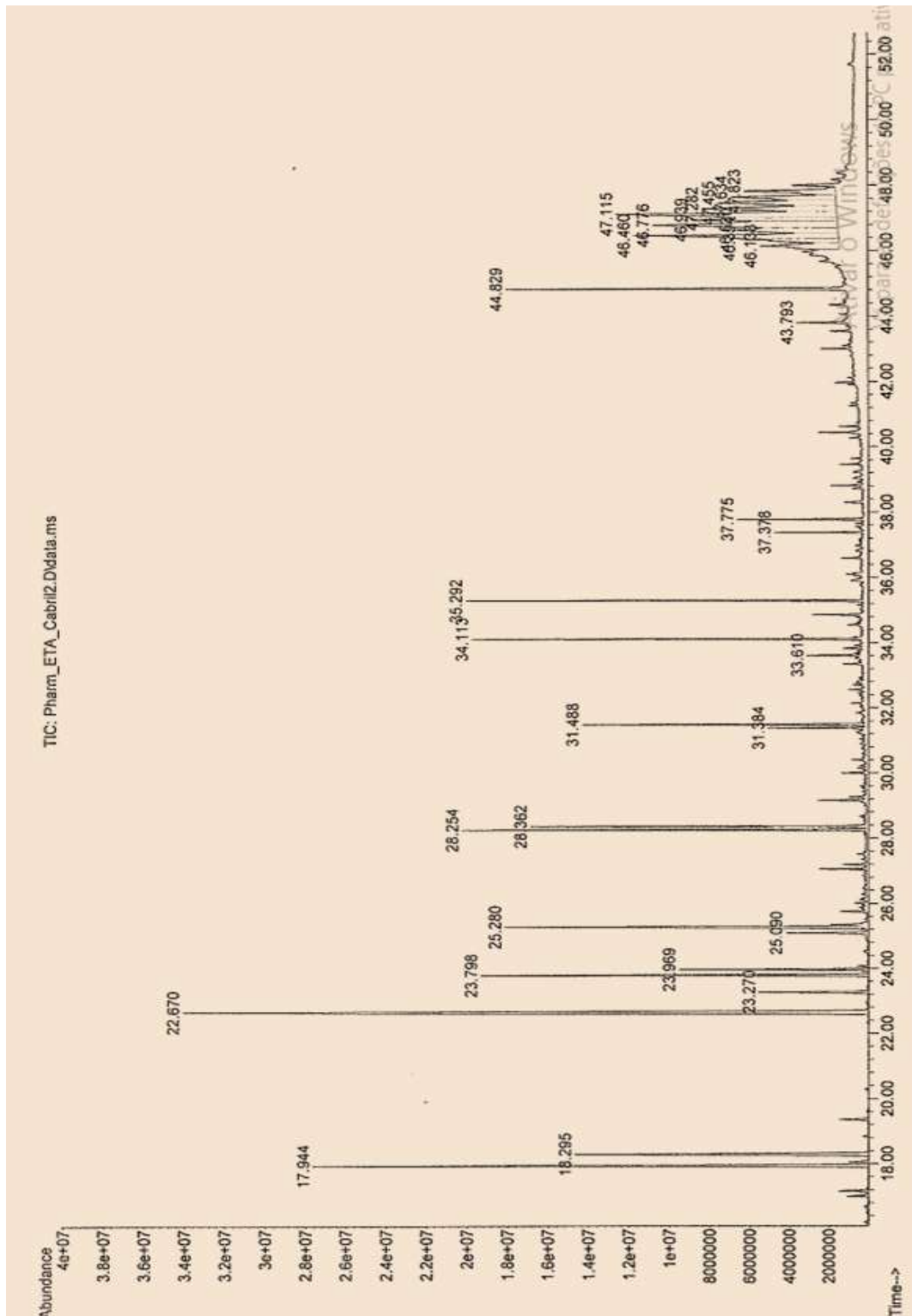
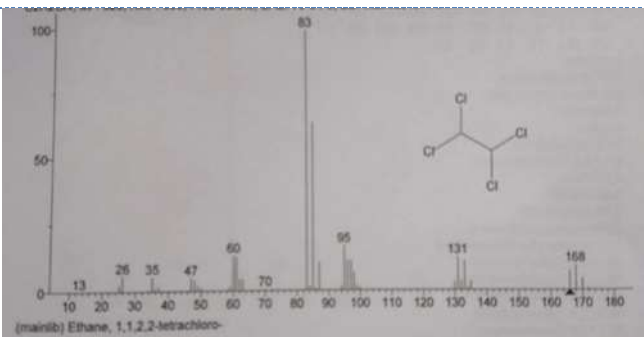
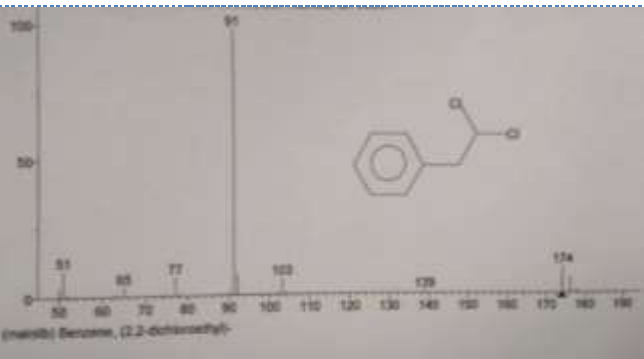


Figura XI. 17- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados na ETA do Cabril, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

- Compostos identificados pela biblioteca de espectros para a ETA do Cabril

Tabela XI. 17- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador POCIS-Fármaco, na ETA do Cabril.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
1,1,2,2-tetracloroetano	702	870	90,1
			
(2,2-dicloroetil)-benzeno	859	901	76,3
			

- Reservatório dos Olivais
- POCIS- Pesticida
- Cronomatograma para o Reservatório dos Olivais

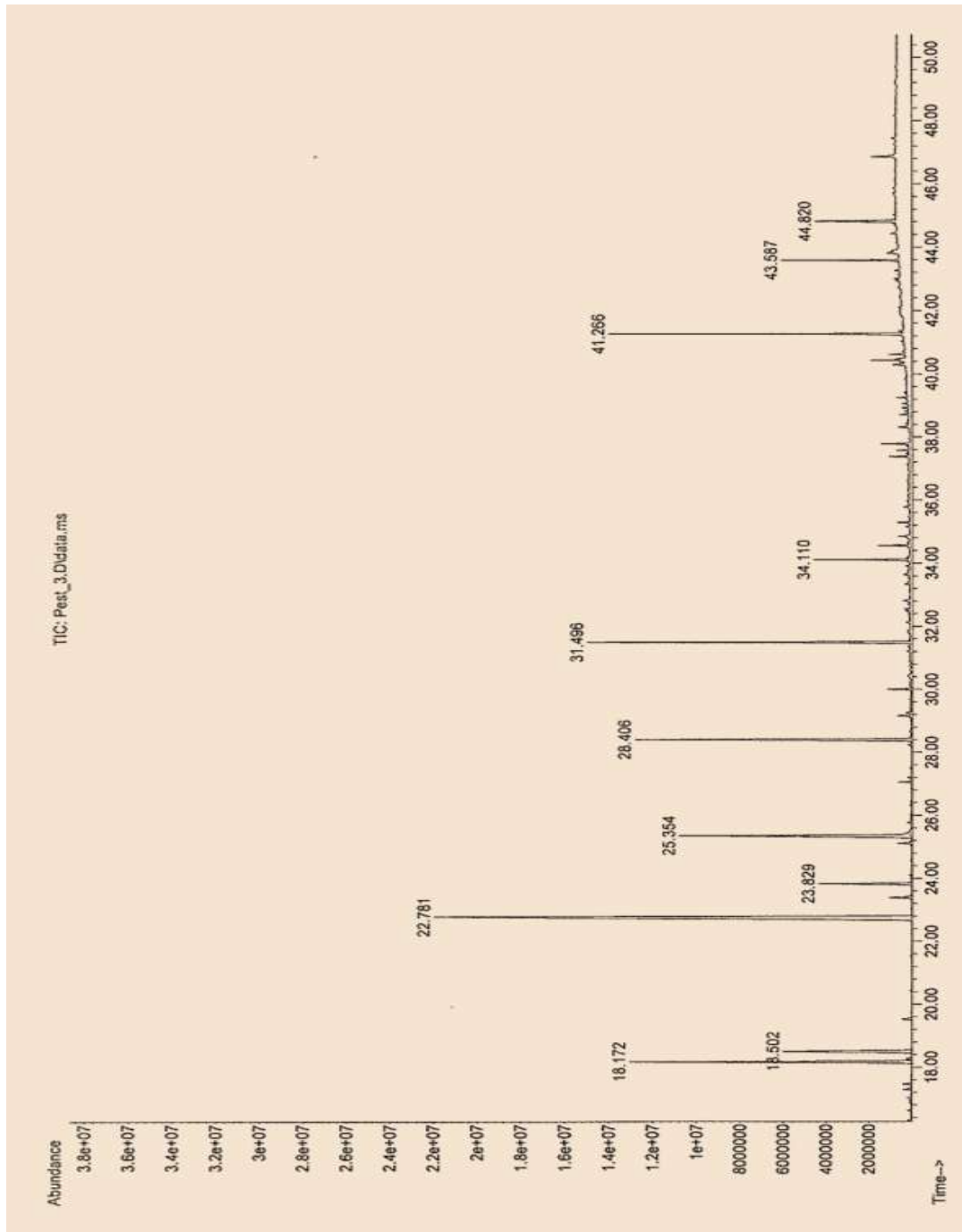
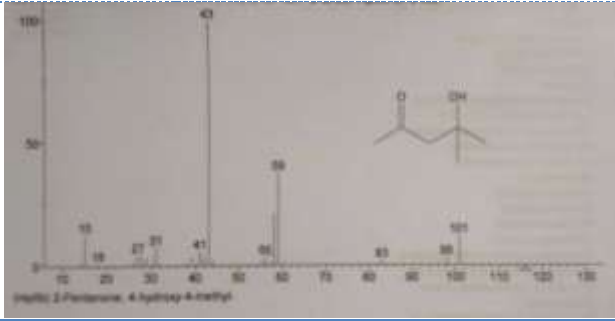
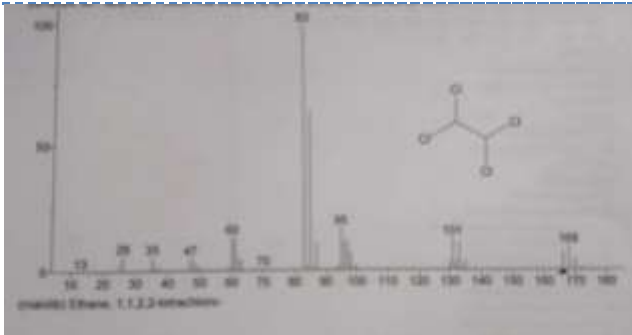
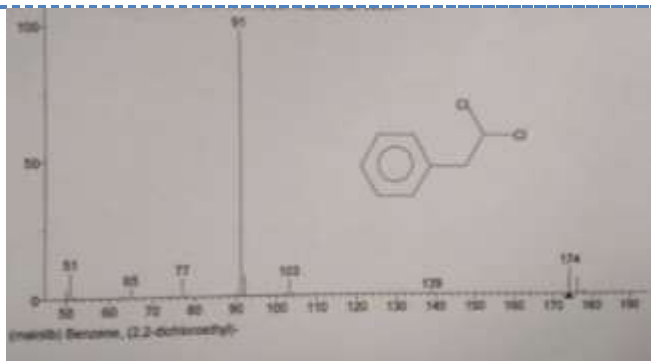
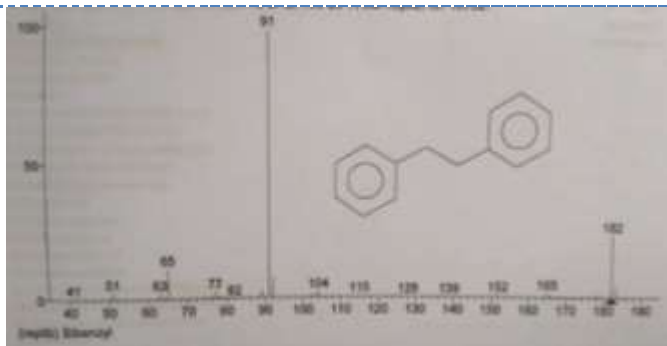


Figura XI. 18- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados no Reservatório dos Olivais, usando o amostrador POCIS-Pesticida.

- Compostos identificados pela biblioteca de espectros para o Reservatório dos Olivais

Tabela XI. 18- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador POCIS-Pesticida, no Reservatório dos Olivais.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
4-hidroxi-4-metil-2-pentanona	878	920	90,8
			
1,1,2,2-tetracloroetano	926	939	98,3
			
(2,2-dicloroetil)-benzeno	828	911	83,9
			
bibenzil	884	942	90,1
			

(Continuação Tabela XII.18)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
éster metílico do ácido oleico	911	927	11,0
éster undecílico	849	912	74,7

➤ POCIS- Fármaco

- Cronomatograma

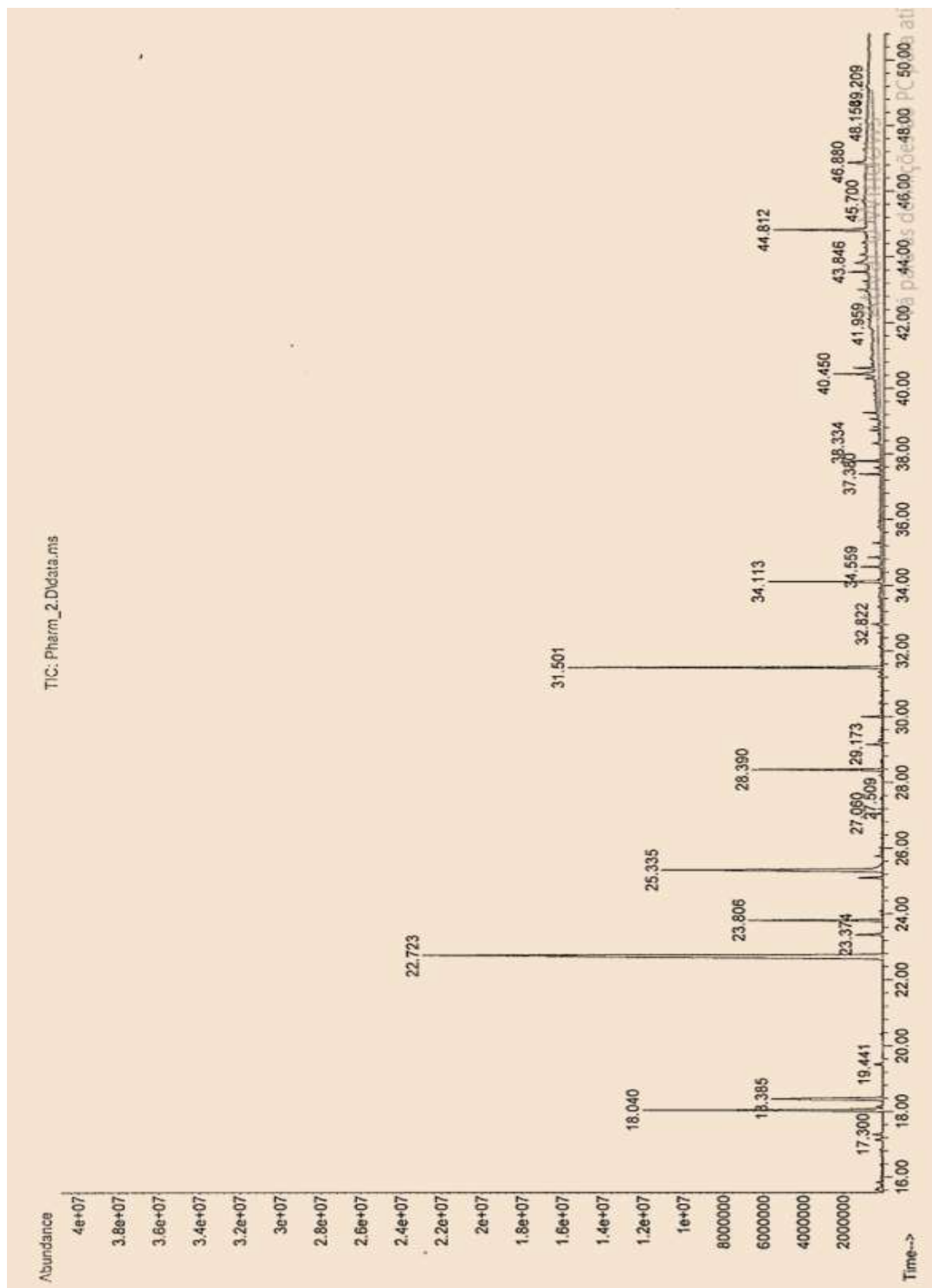
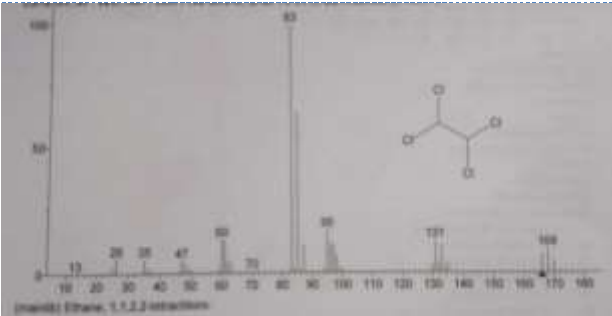
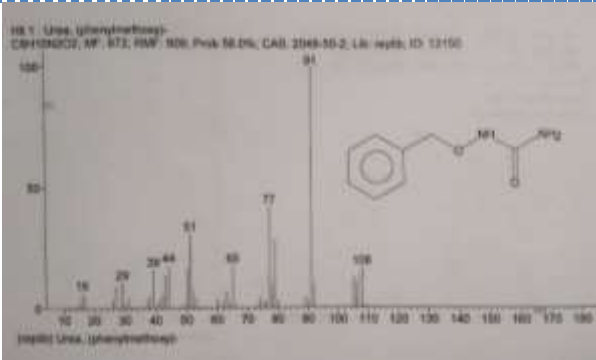
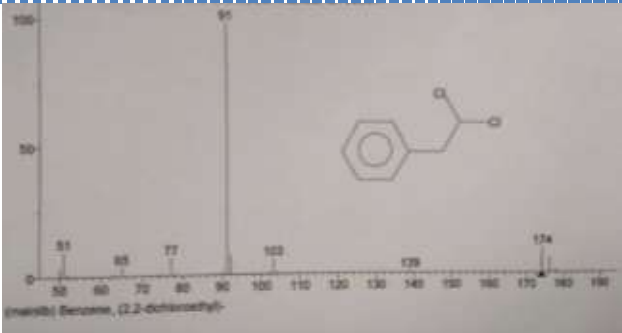
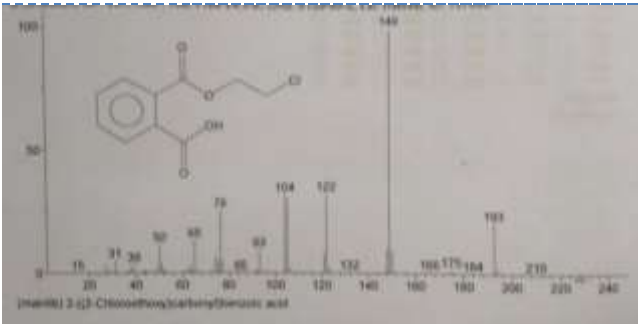


Figura XI. 19- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados no Reservatório dos Oliveiras, usando o amostrador POCIS-Fármaco.

- Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XI. 19- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador POCIS-Fármaco, no Reservatório dos Olivais.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade	
1,1,2,2-tetracloroeteno		890	930	75,8
(fenilmetoxi)-ureia		837	909	85,9
(2,2-dicloroetil)-benzeno		667	706	24,3
mono-(2-cloroetil) éster ftálico				

Anexo XII- Compostos Orgânicos Voláteis

Ensaio em água

- Ensaio com padrão de THMs
- Cronomatograma do padrão de THMs

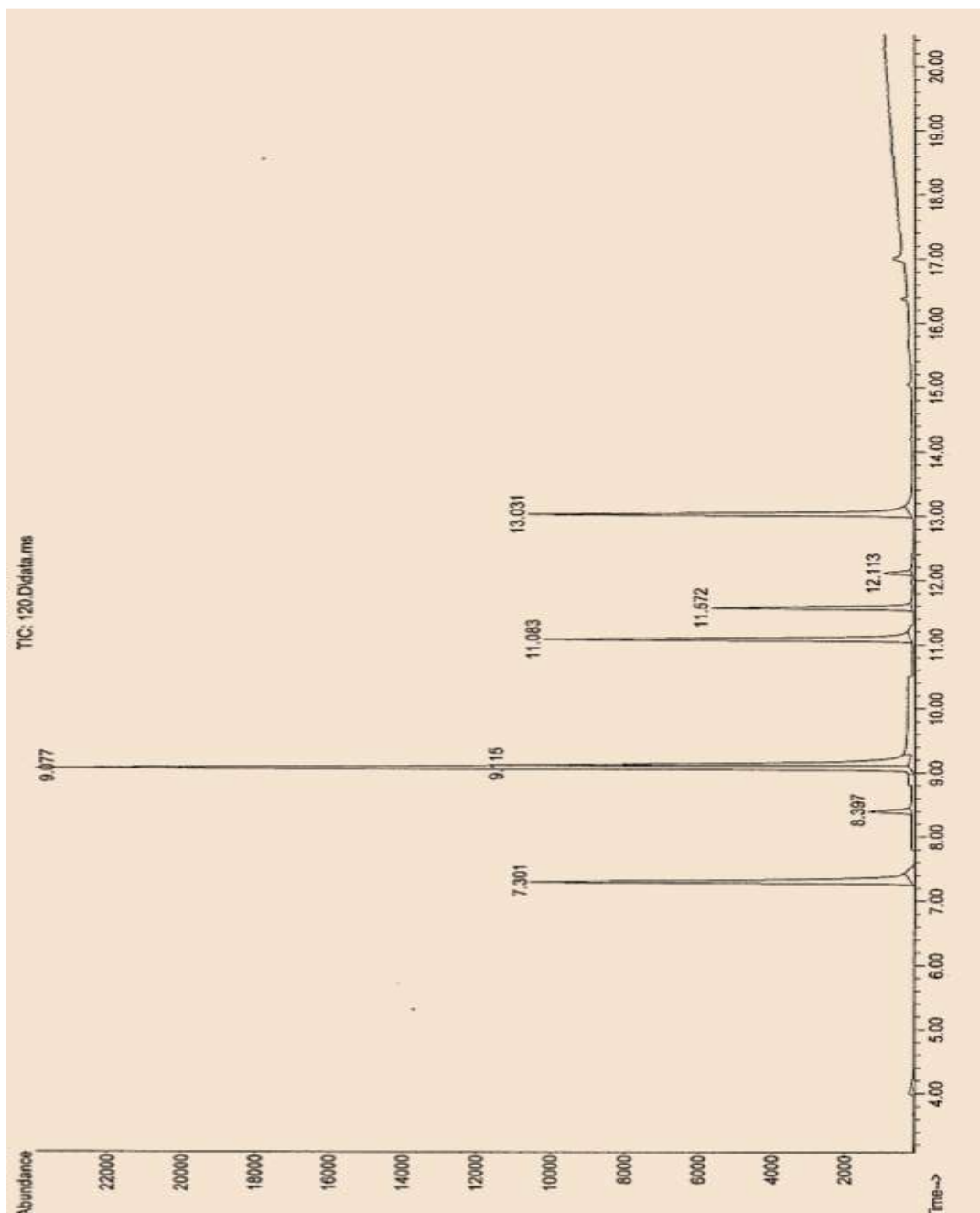

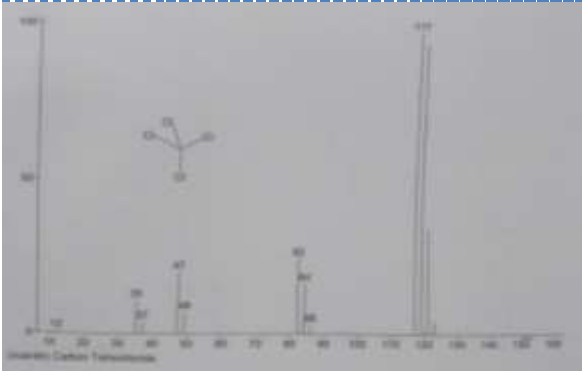



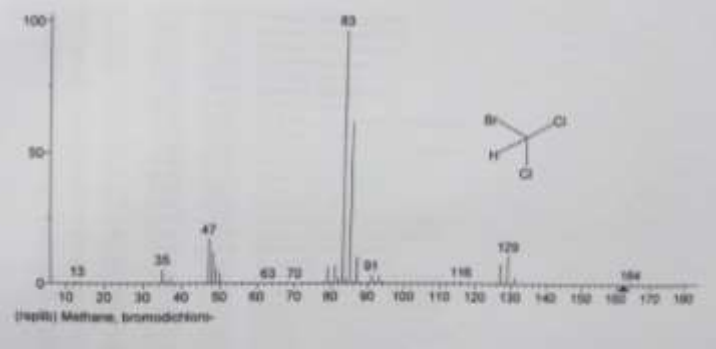
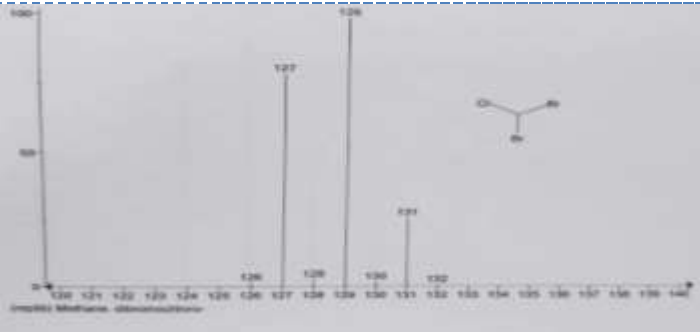
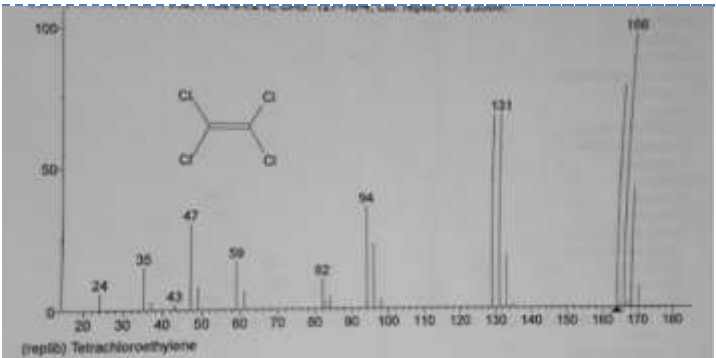
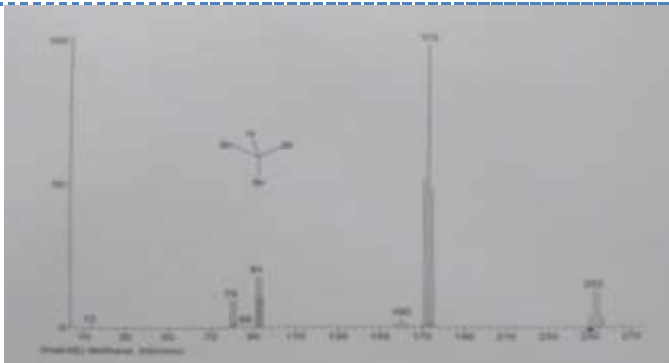
Figura XII. 1- Cronomatograma dos compostos orgânicos detectados no SPME-GC/MS para o padrão dos THMs.

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XII. 1- Compostos identificados pela biblioteca de espectros para o padrão dos THMs.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
clorofórmio	869	869	43,6
			
tetracloroeto de carbono	999	999	20,65
			
tricloraetileno	844	852	31,9
			

(Continuação Tabela XII.1)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
bromodiclorometano	854	898	34,5
			
dibromoclorometano	995	995	49,2
			
tetracloroetileno	970	970	66,0
			
bromofórmio	948	948	66,2
			

- Ensaio com água da torneira
- Cromatograma dos compostos detectados na amostra de água da torneira

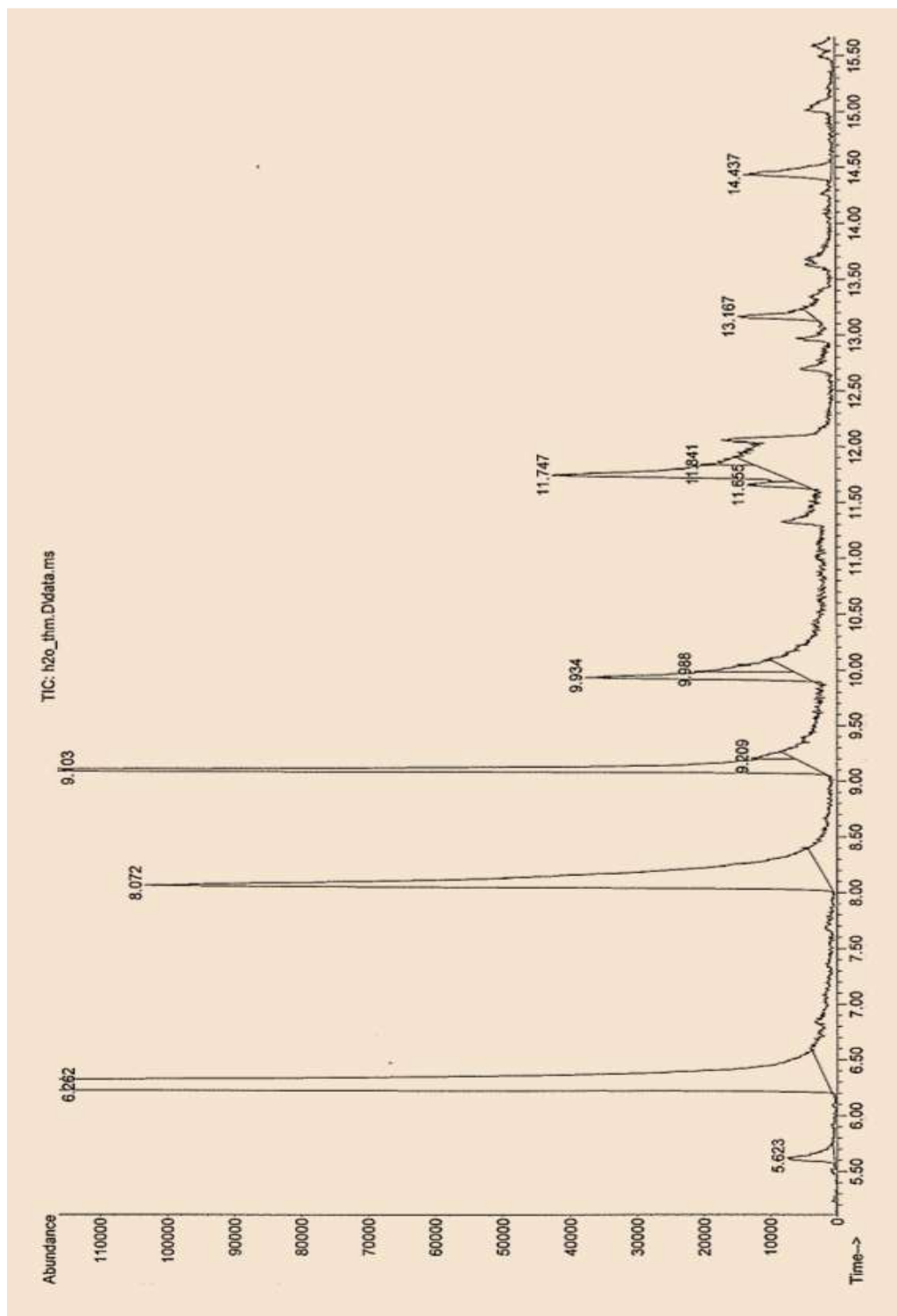
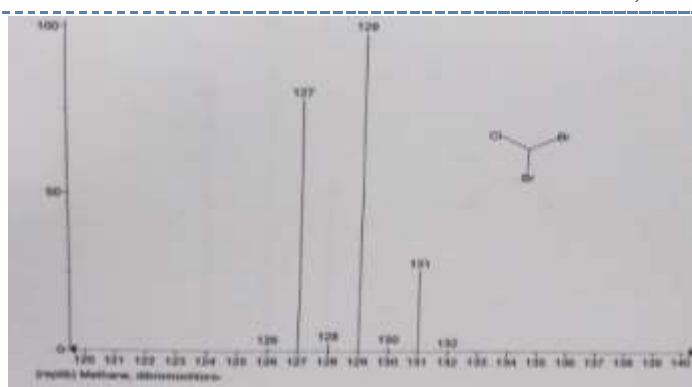
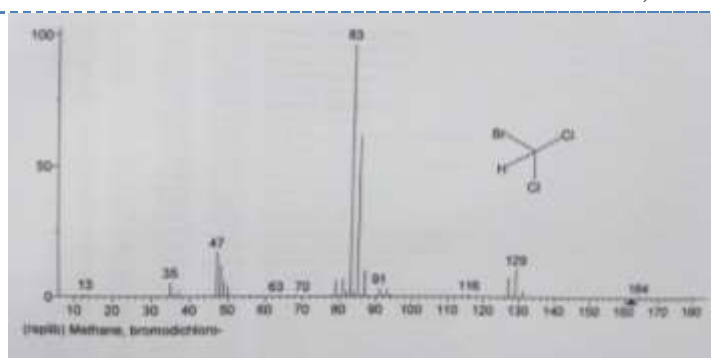
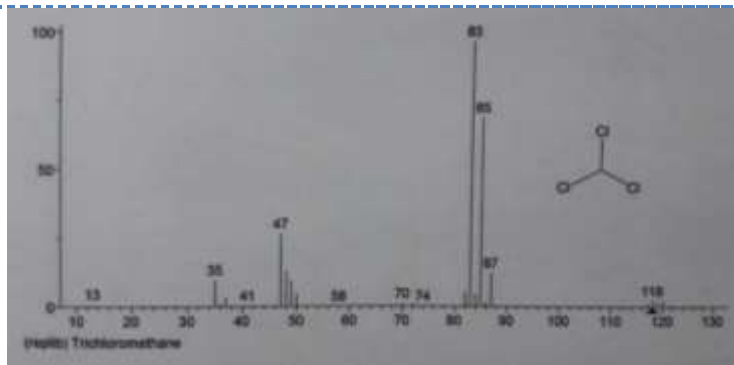


Figura XII. 2- Cromatograma dos compostos orgânicos detectados pelo SPME-GC/MS para a água da torneira.

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XII. 2- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, para o padrão dos THMs.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
clorofórmio	915	917	65,2
bromodiclorometano	934	975	96,2
dibromoclorometano	852	931	94,0



Ensaio com o amostrador SPMD em água

- Ensaio em branco
- Cromatograma do ensaio em branco

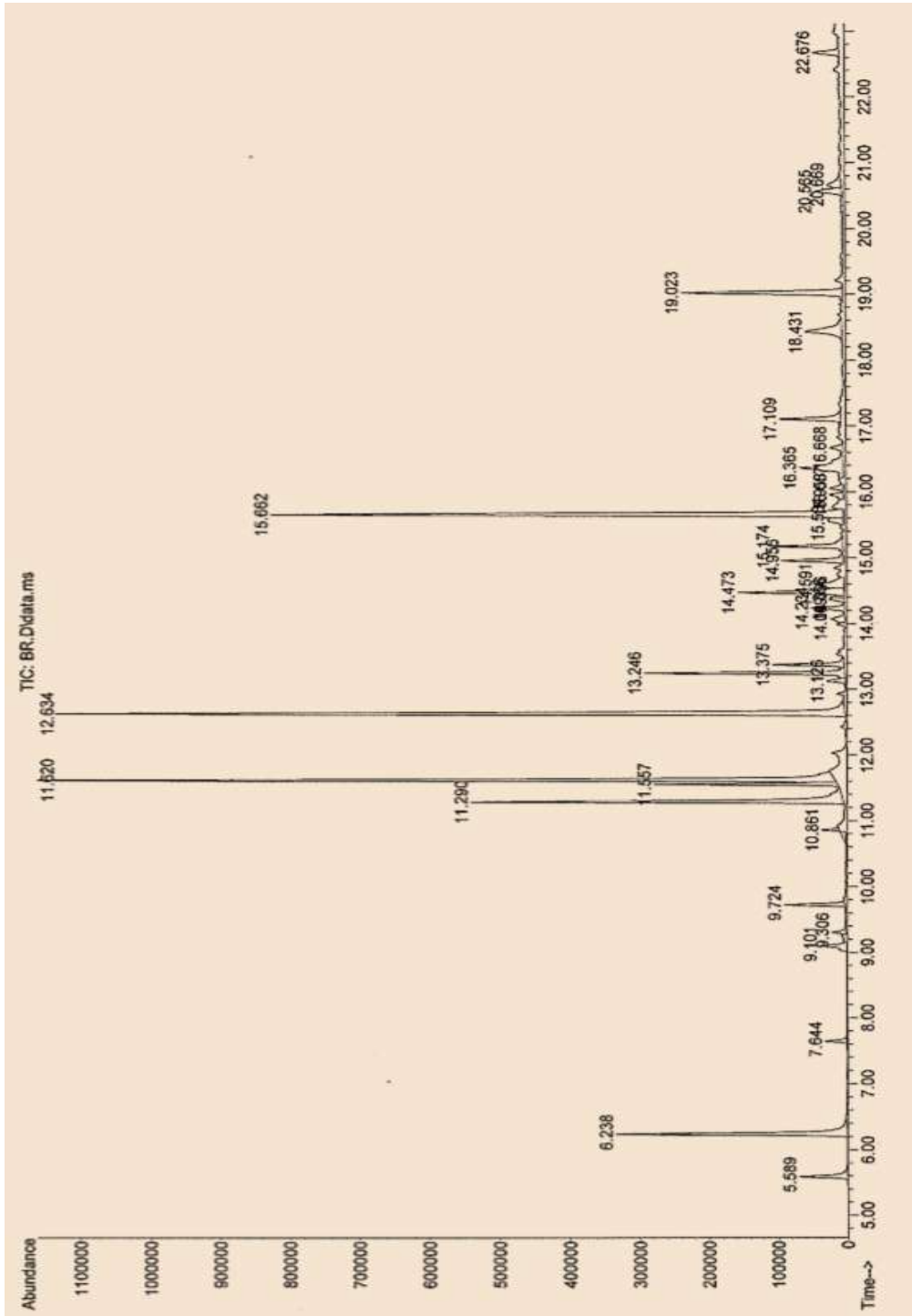


Figura XII. 3- Cromatograma dos compostos orgânicos detectados para o ensaio em branco do amostrador SPMD.

- Ensaio com o amostrador SPMD
- Cromatograma dos compostos detectados na amostra de água da torneira exposta ao amostrador SPMD

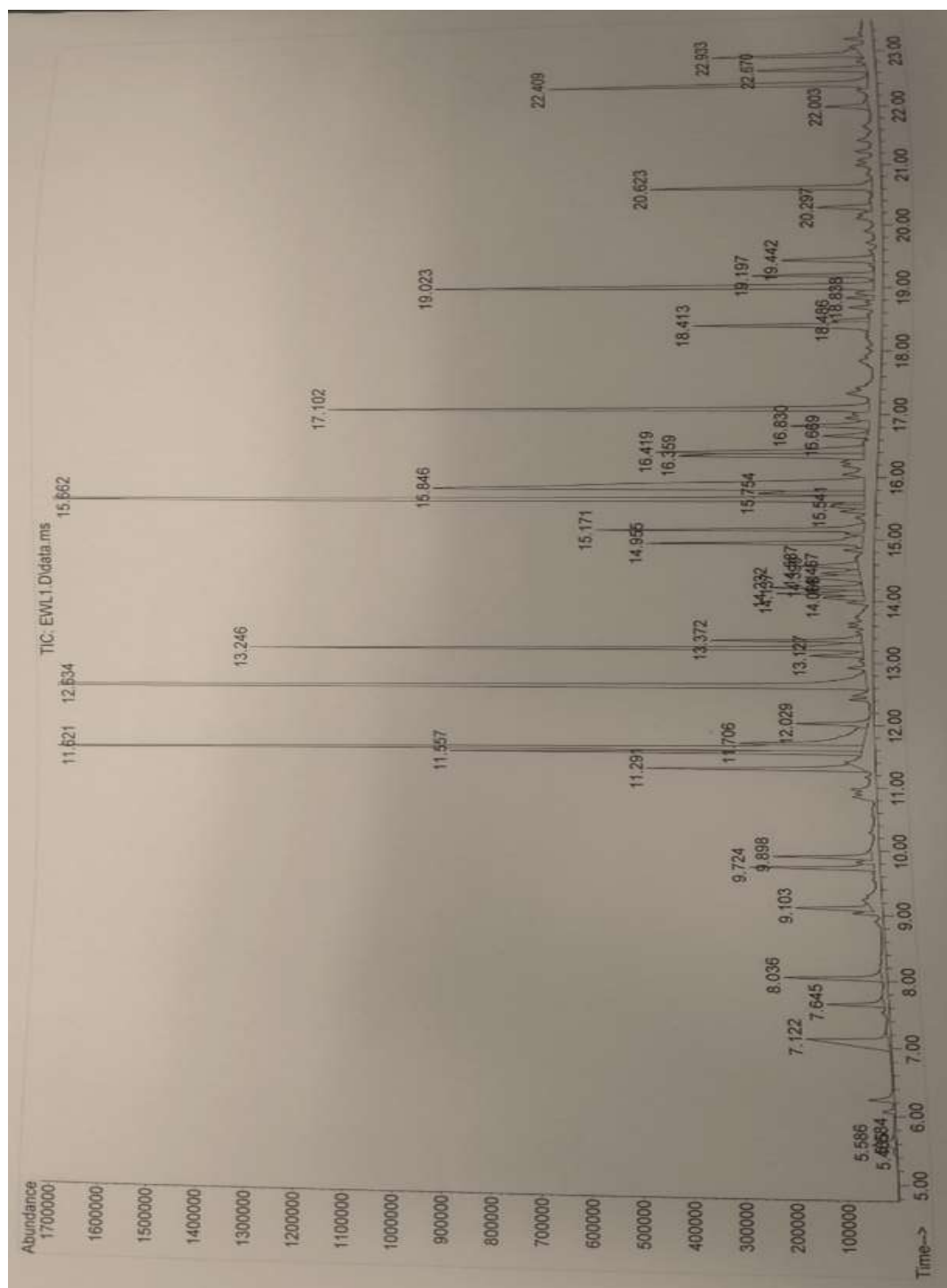


Figura XII. 4- Cromatograma dos compostos orgânicos detectados na amostra de água da torneira exposta ao amostrador SPMD.

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XII. 3- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, para o ensaio com o amostrador SPMD em água.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
acetato de formil	992	999	41,2
clorofórmio	922	938	89,7
bromodiclorometano	897	944	96,8

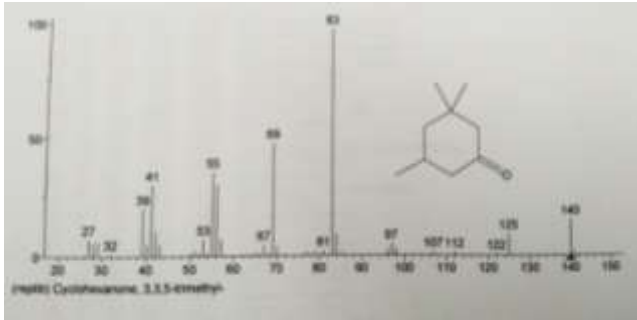
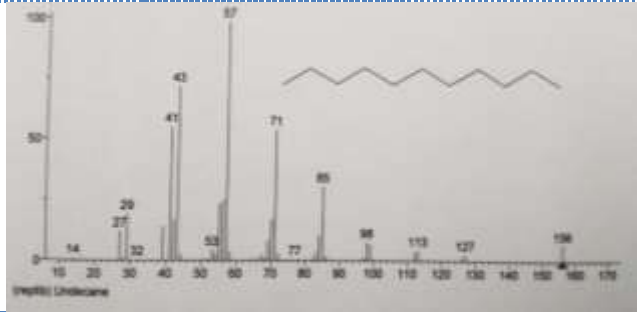
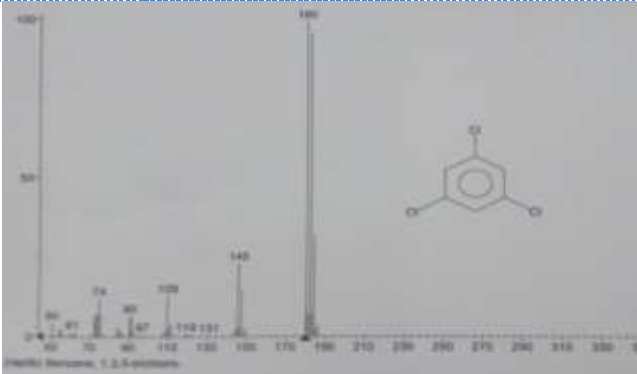
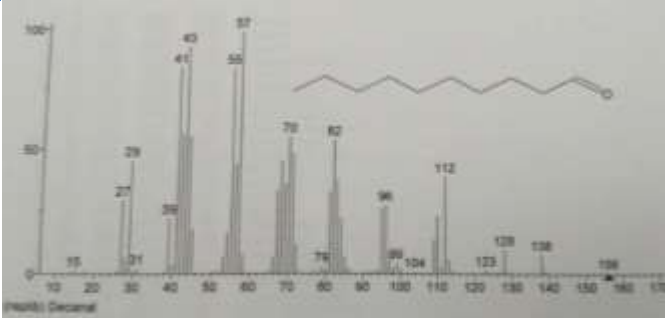
(Continuação Tabela XII.3)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
tetracloroetileno	868	940	96,2
4-hidroxi-4metil-2-pentanona	852	913	95,0
etilbenzeno	858	937	54,3
mistura de p- e m-xileno *	848	923	26,4

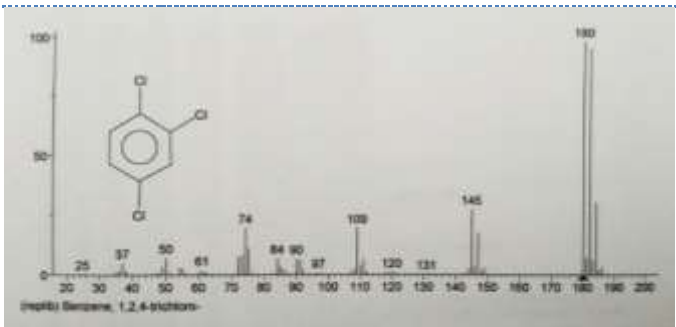
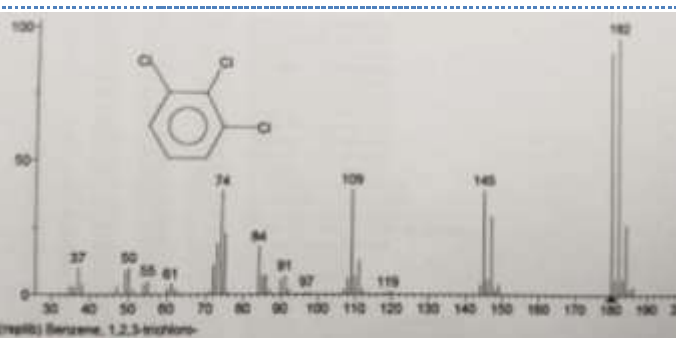
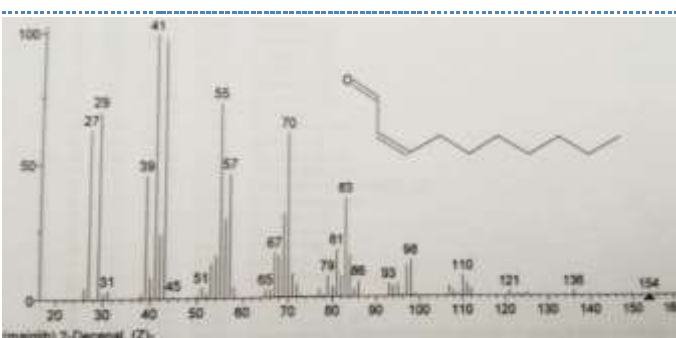
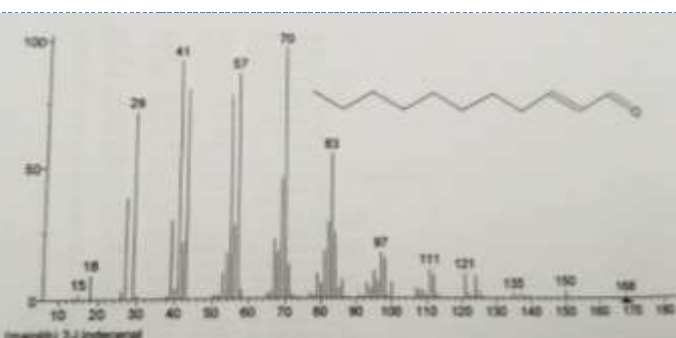
(Continuação Tabela XII.3)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
ácido hexanóico	869	898	65,0
1,3-diclorobenzeno *	912	938	47,6
1,4-diclorobenzeno *	950	966	47
1,2-diclorobenzeno *	798	862	43,8

(Continuação Tabela XII.3)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	671	843	44,4
3,3,5-trimetilciclohexanona			
	826	889	20,6
undecano			
	608	677	23,6
1,3,5- triclorobenzeno *			
	879	908	48,2
decanal			

(Continuação Tabela XII.3)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
1,2,4-triclorobenzeno *	928	948	41,5
			
1,2,3-triclorobenzeno *	863	907	36,7
			
(E ou Z) 2-decenal	901	947	45,6
			
(E ou Z) 2-undecenal	922	949	65,8
			

Utilização do amostrador SPMD em áreas de interesse da EPAL

- Santa Águeda- Barragem

➤ Cromatograma

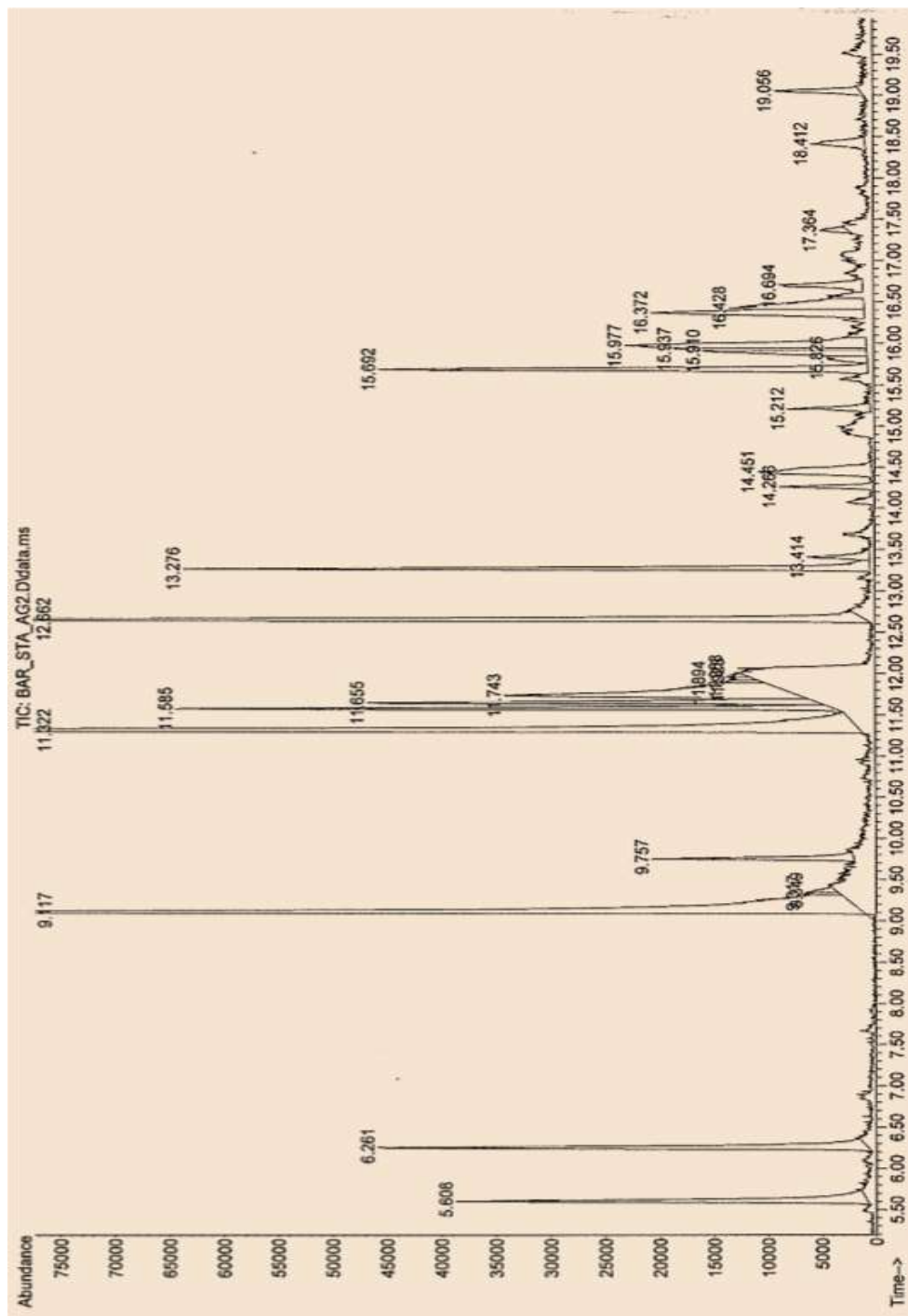
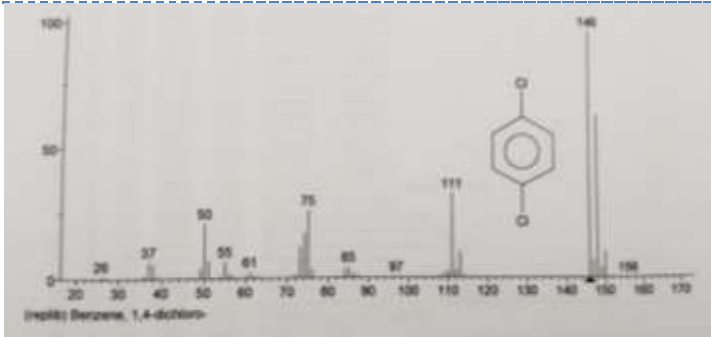


Figura XII. 5- Cromatograma dos compostos orgânicos capturados pelo amostrador SPMD, na Barragem de Santa Águeda.

- Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XII. 4- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador SPMD, na Barragem de Santa Águeda.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	919	923	39,5
1,4-diclorobenzeno *			

- Santa Águeda- ETA

➤ Cronomatograma

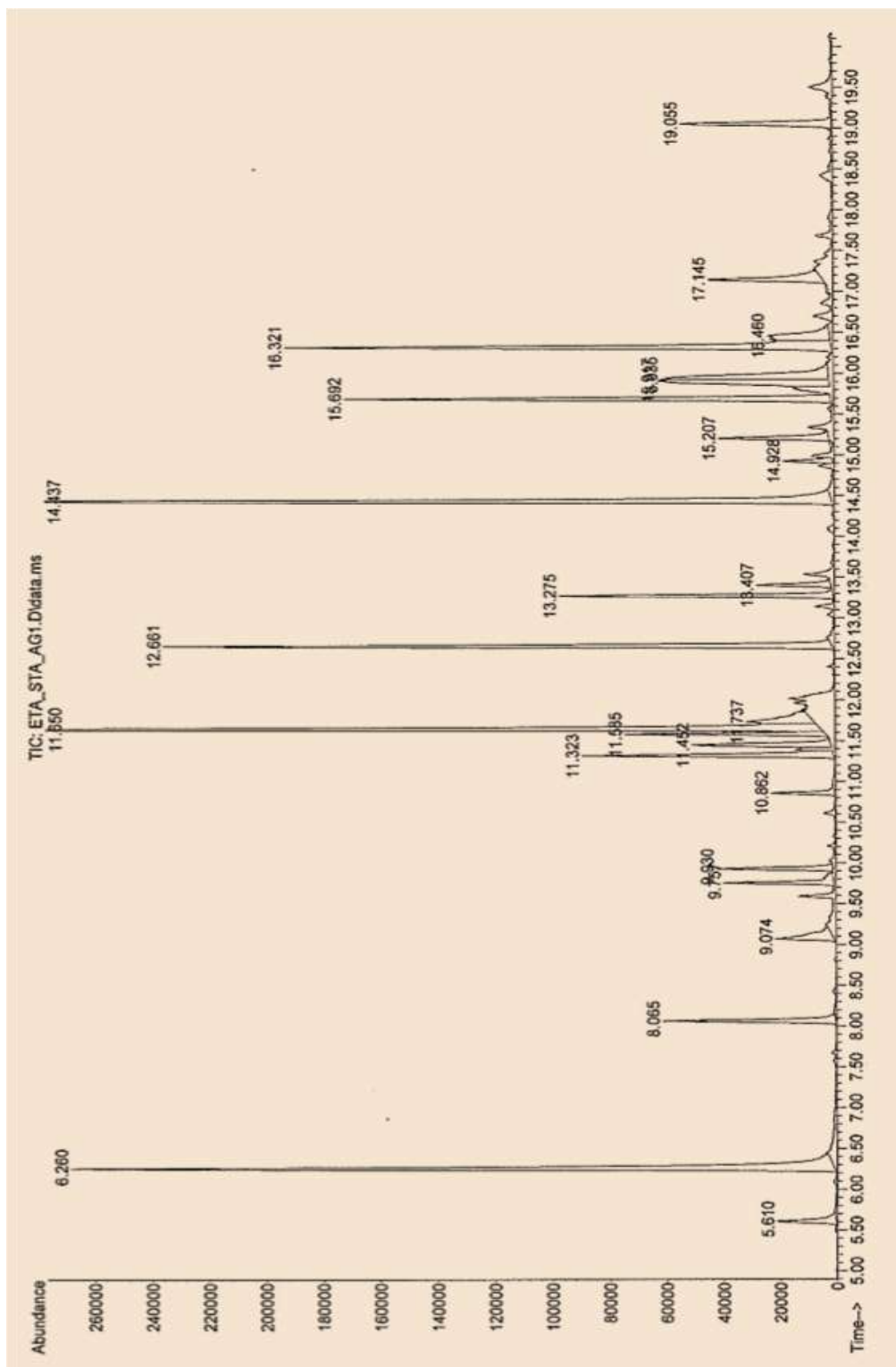


Figura XII. 6- Cronomatograma dos compostos orgânicos capturados pelo amostrador SPMD, na ETA de Santa Águeda.

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XII. 5- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador SPMD, na ETA de Santa Águeda.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
clorofórmio	920	923	74,7
2-fluoracetamida	865	953	53,8
1-hepteno	902	902	25,2

(Continuação Tabela XII.5)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
2-metilbutanal	776	806	28,3
bromodiclorometano	933	949	95,9
1-cloropentano	905	905	50,5
tricloronitrometano	714	863	54,3

(Continuação Tabela XII.5)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
1-cloroheptano	868	924	74,3
1,2-diclorohexano *	707	742	38,3
1,4-diclorobenzeno *	951	954	40,9

- Cabril-Barragem
- Cronomatograma

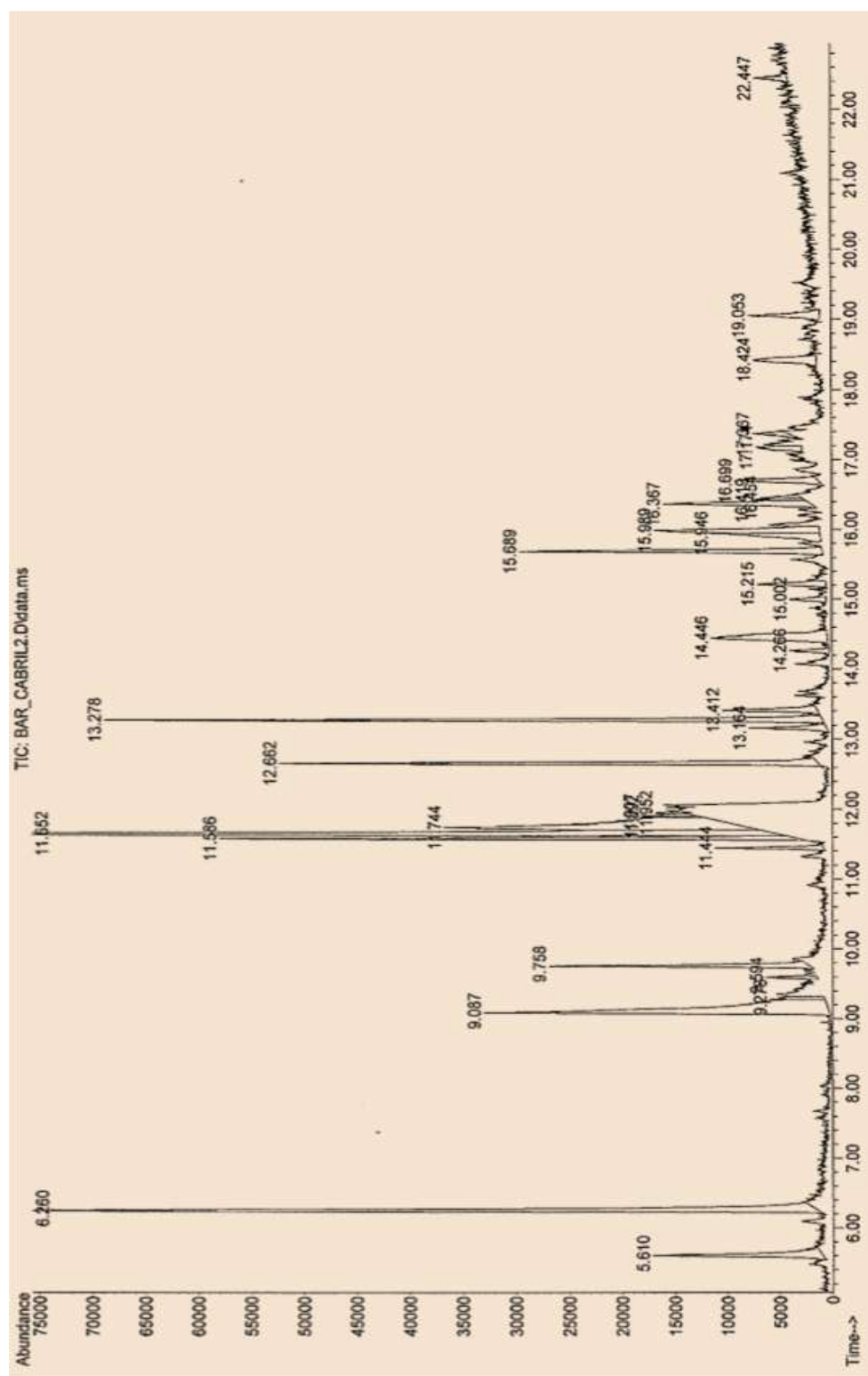

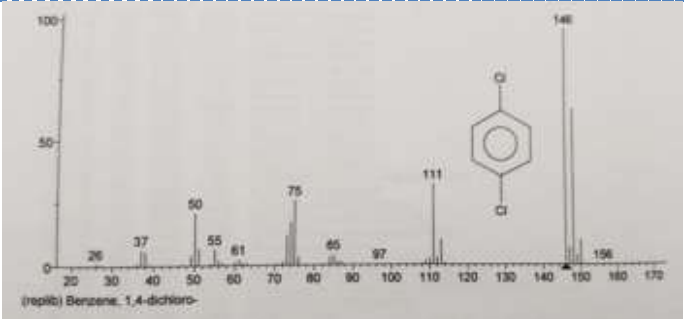


Figura XII. 7 - Cronomatograma dos compostos orgânicos capturados pelo amostrador SPMD, na Barragem do Cabril.

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XII. 6- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador SPMD, na Barragem do Cabril.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	754	820	30,3
2-metilbutanal			
	724	760	37,1
1,4-diclorobenzeno *			

- Cabril- ETA
- Cronomatograma

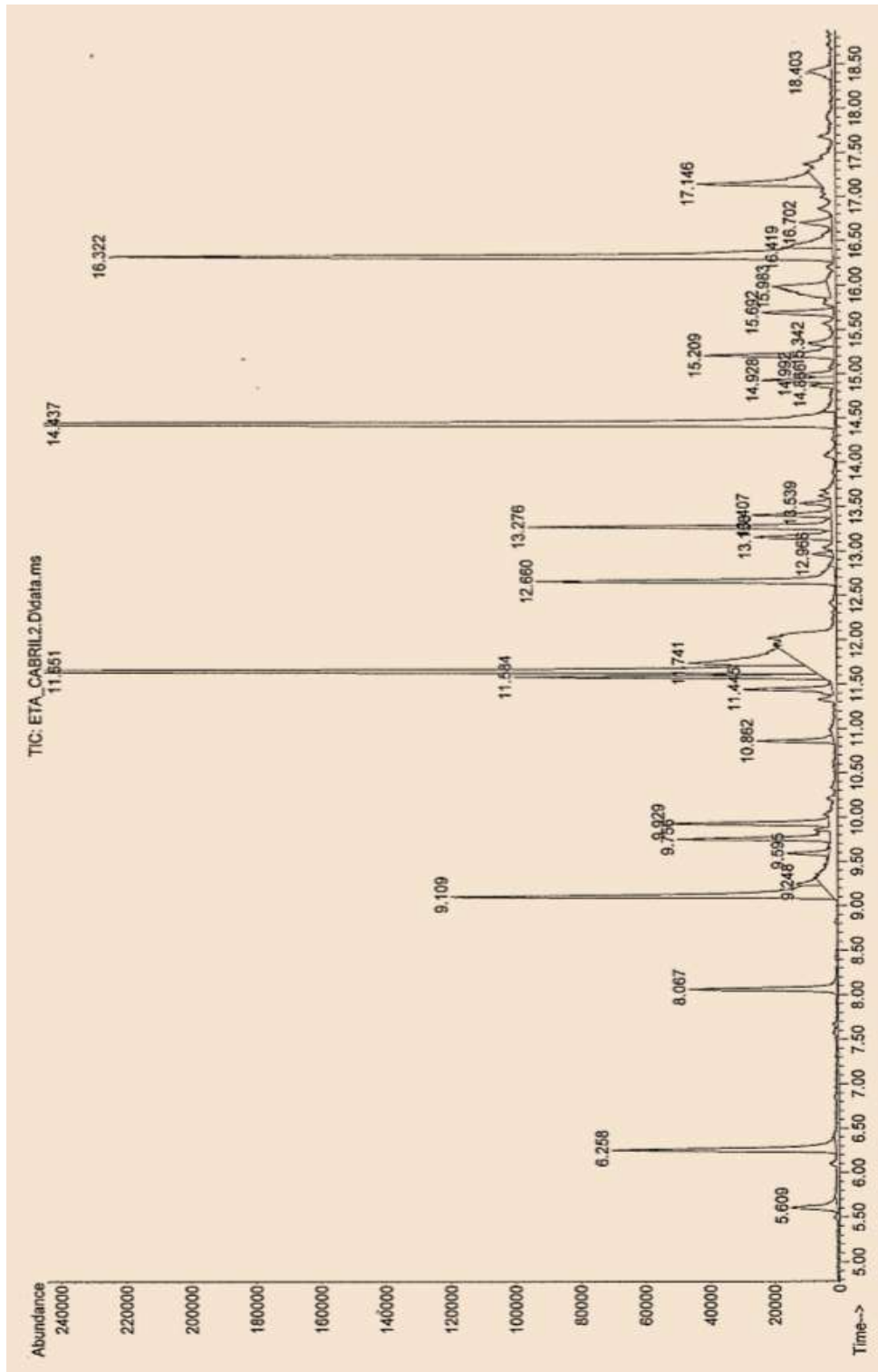



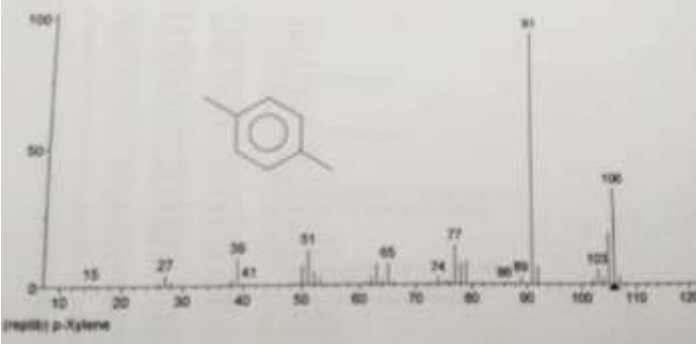
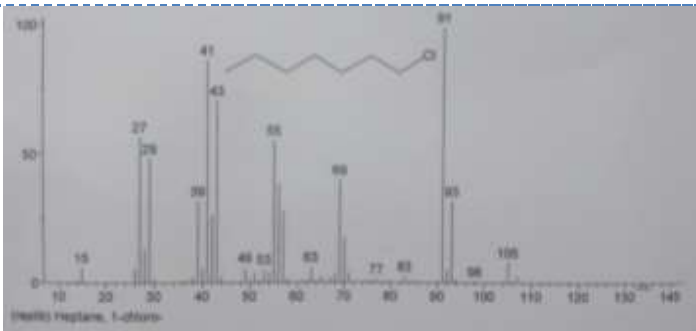
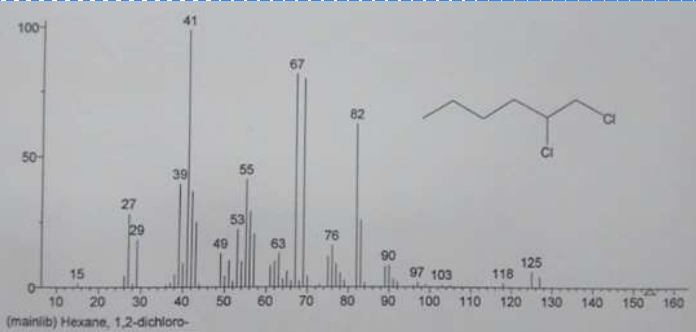
Figura XII. 8- Cronomatograma dos compostos orgânicos capturados pelo amostrador SPMD, na ETA do Cabril.

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

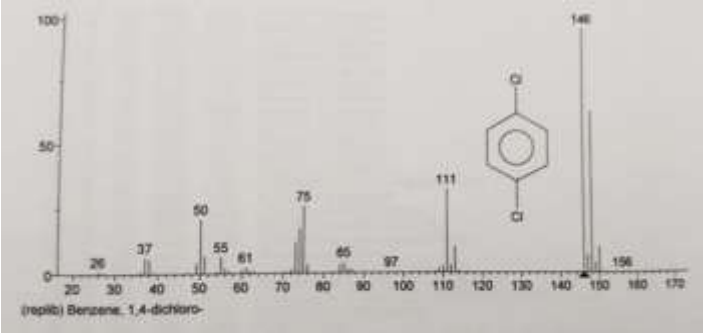
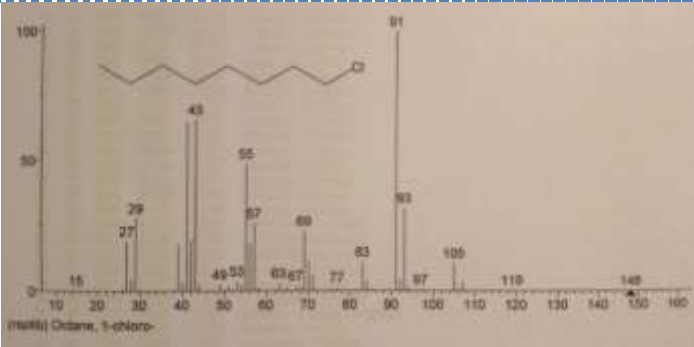
Tabela XII. 7- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, no amostrador SPMD, na ETA do Cabril.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade
clorofórmio	923	925	84,9
1-hepteno	793	927	18,4
bromodiclorometano	908	971	97,3

(Continuação Tabela XII.7)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
1-cloropentano	895	918	44,3
			
mistura de p- e m- xileno *	846	921	30,1
			
1-cloroheptano	794	914	64,9
			
1,2-diclorohexano *	720	745	43,1
			

(Continuação Tabela XII.7)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	737	776	40,7
1,4-diclorobenzeno *			
	915	923	58,1
1-clorooctano			

- Reservatório dos Olivais
- Cronomatograma

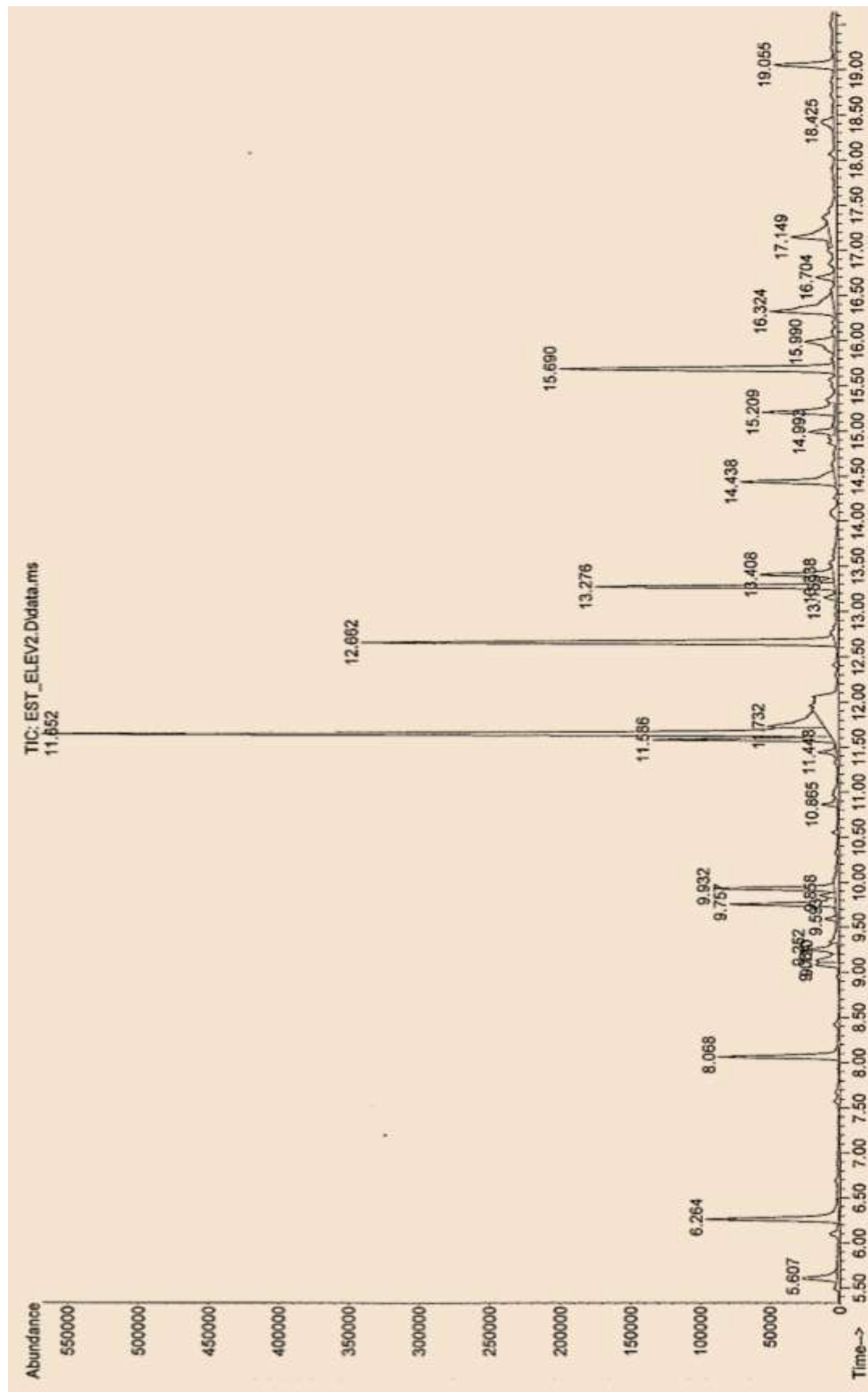
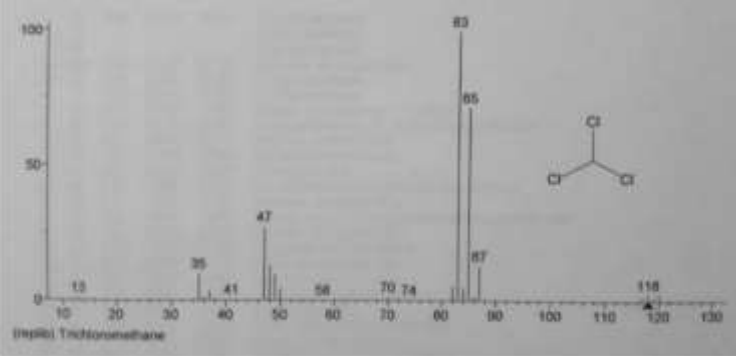
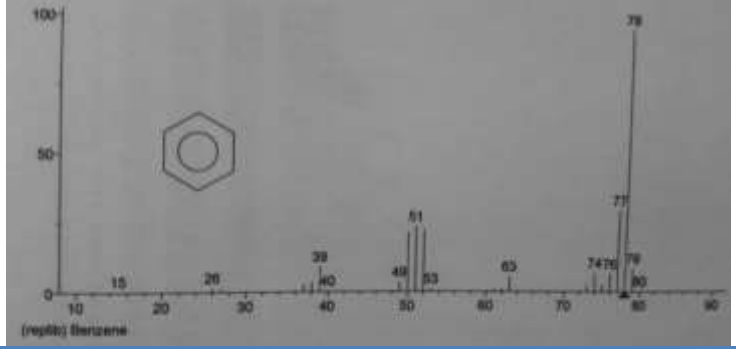
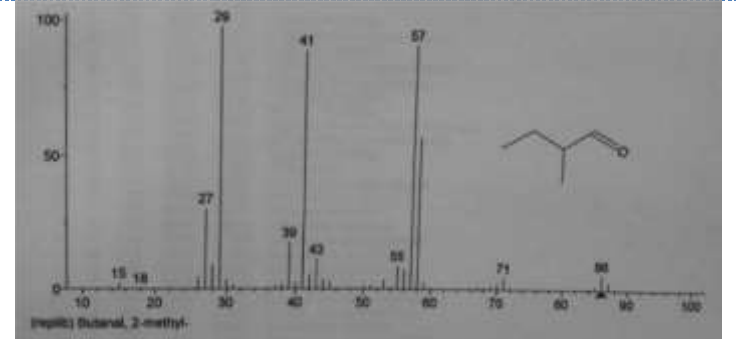


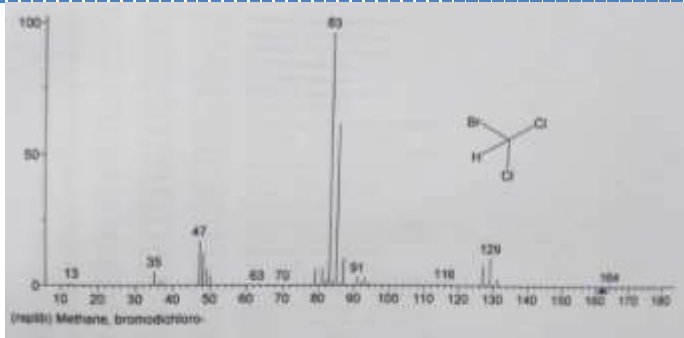
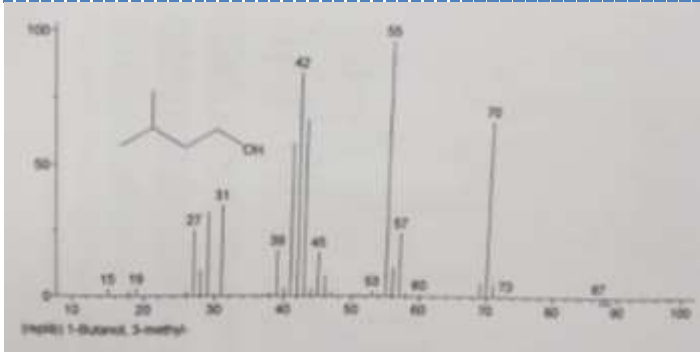

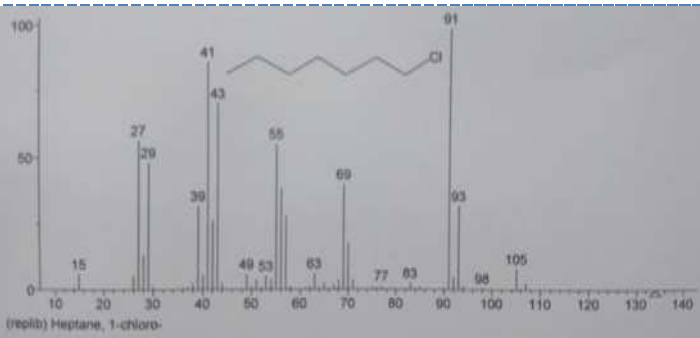
Figura XII. 9- Cronomatograma dos compostos orgânicos capturados pelo amostrador SPMD, no Reservatório dos Olivais

➤ Compostos identificados pela biblioteca de espectros

Tabela XII. 8- Compostos identificados pela biblioteca de espectros, para o amostrador SPMD, na Reservatório dos Olivais.

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
clorofórmio	955	960	83,6
			
benzeno	890	912	67,2
			
2-metilbutanal	800	834	28,1
			

(Continuação Tabela XII.8)

Compostos	Match	Reverse match	Probabilidade (%)
bromodichlorometano	541	914	36,1
			
3-metil-1-butanol	885	836	20,7
			
mistura de p- e m- xileno *	828	924	27,0
			
1-cloroheptano	689	799	51,9
			

(Continuação Tabela XII.8)

Compostos	Match	Rmatch	Probabilidade (%)
	861	879	52,8
1-clorooctano	