

VALÉRIA DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR
RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM ÁREA DE CULTURA DE
ALGODÃO: REGIÃO DE PRIMAVERA DO LESTE – MT.**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em química.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Maria Lúcia Ribeiro.

Araraquara
2006

A Deus, minha Fortaleza.

À minha família, meu refúgio.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo.

À Prof.^a. Dr.^a. Maria Lúcia Ribeiro, pela orientação, incentivo e compreensão nos momentos difíceis.

Sinceros agradecimentos à Prof.^a. Dr.^a Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores por disponibilizar os meios para a realização desse trabalho, incentivo, paciência e amizade.

Ao prof. Ms. Alicio Alves Pinto pela colaboração nas coletas e pela agradável convivência.

Aos colegas do laboratório de análises de resíduos de biocidas (LARB) da UFMT pela convivência e momentos agradáveis compartilhados.

Ao amigo Leandro pela disposição em ajudar sempre.

Às amigas Mara Nilza e Thaís Hernandes, pela grata convivência, carinho e amizade.

Ao Instituto de Química de Araraquara pelo apoio institucional.

Aos funcionários da seção de Pós-graduação e da biblioteca pela disposição e eficiência.

Aos proprietários das fazendas de algodão onde foram coletadas as amostras, pelo suporte ao trabalho de campo.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Mato Grosso (FAPEMAT), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Apoio à Cultura do algodão (FACUAL) pela concessão de auxílio à pesquisa.

DADOS CURRICULARES

Valéria de Souza

Licenciada em Química pela Universidade Federal de Mato Grosso, em 1994 com mestrado em Físico-química pelo Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista, em 1998. A experiência profissional na área de ensino de química iniciou-se no ano de 1994, como professora de química geral para o ensino médio no Liceu Salesiano São Gonçalo (Cuiabá). No segundo semestre de 1995 ingressou no programa de mestrado do Instituto de química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista, onde defendeu dissertação em janeiro de 1998. Em 1998, retornou ao Liceu Salesiano São Gonçalo, onde permaneceu até 2001. Nesta instituição, coordenou as aulas de laboratório de química e ministrava aulas para o ensino médio. Durante o período de 1998 a 2001 também iniciou as atividades em instituições de ensino superior. No segundo semestre de 1998 foi contratada para ministrar aulas de físico-química no curso de farmácia da Universidade de Cuiabá. Em setembro de 1999 foi aprovada na seleção para professor substituto para química geral na UFMT. Durante os dois anos do contrato, ministrou a disciplina de Química Geral para os cursos de Física e Química, e a disciplina de físico-química I para o curso de Química. Em 2002 ingressou no programa de doutorado do Instituto de química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista, ao terminar os créditos necessários para o doutorado (1º semestre de 2002), retornou à Cuiabá retomando as atividades de ensino paralelamente às atividades de pesquisa. Foi contratada pelo Centro Universitário de Várzea Grande (UNIVAG), em julho de 2002, inicialmente como professora de Físico-Química do curso de farmácia, posteriormente também como professora de Química Orgânica e de Química Geral II, atuou neste curso até 2004, porém permaneceu na instituição como professora de Química Geral nos cursos de Licenciatura Plena em Biologia (Modular) e Bacharelado em Agronomia, onde permaneceu até 2005. Atualmente encontra-se afastada das atividades de ensino, opção que se fez necessária para que pudesse concluir a tese de doutorado.

Produções Científicas

SOUZA, Valéria de ADORNO, Antonio Tallarico, BENEDETTI, Assis Vicente
Influência de Pequenas Adições de Prata e Crômio na Liga CU-13%Al In: II Congresso

Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo.
Metalúrgica Física, 1997.

SOUZA, Valéria de; CARBO, Leandro; DORES, Eliana; RIBEIRO, Maria Lúcia; VECCHIATO, Antonio; WEBER, O.; PINTO, Alicio; SPADOTTO, Carlos; CUNHA, Marcelo. Determinação de pesticidas em águas de poços tubulares em áreas de cultura de algodão na microrregião de Primavera do Leste – MT. In: XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Cuiabá – MT.

Apresentação de trabalho na 56^o Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência: “Método analítico para determinação de pesticidas usados na cultura do algodão, em amostras de água, por HPLC-DAD”.

CARBO, L.; SOUZA, V.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L.; NAVICKIENE, S. Solid-phase extraction method for the determination of pesticides in water by HPLC-DAD. In: 7th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, Campinas – SP, 2005.

CARBO, L.; SOUZA, V.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L. Determinação de pesticidas em água de escoamento superficial e sedimento carregado por CLAE/DAD em área de cultura de algodão na região de Primavera do Leste – MT. In: Simpósio Brasileiro de Técnicas Cromatográficas e Técnicas Afins, São Pedro – SP, 2006.

RESUMO

A cotonicultura, atividade amplamente desenvolvida na região de Primavera do Leste - MT, demanda intenso uso de pesticidas, podendo ser considerada como potencialmente poluidora, entretanto, não existem dados suficientes que permitam a avaliação adequada desse impacto. Sendo assim, este estudo tem como objetivo avaliar a contaminação de águas por pesticidas utilizados na cultura do algodão nesta região. Foi realizado um levantamento dos pesticidas usados na cultura do algodão, e a partir deste, a seleção dos pesticidas a serem estudados. A seleção baseou-se nas propriedades físico-químicas e índices GUS e LIX e critérios de GOSS, permitindo fazer uma análise preliminar do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas. Os pesticidas selecionados para serem analisados nas amostras de água foram: acetamiprido, aldicarbe, azoxistrobina, carbendazim, carbofurano, clorfluazurom, diafentiurom, diurom, lufeniurom, metomil, imidacloprido, teflubenzurom, tiametoxam, tiacloprido, tiofanato metílico e triflumurom. A metodologia de análise foi otimizada para a determinação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência / Detector Ultravioleta com arranjo de diodos (CLAE/DAD). O procedimento experimental envolveu pré-concentração em cartucho de poliestirenodivinilbenzeno (SDVB) e eluição com mistura metanol: acetonitrila (7: 3 v/v). O método foi avaliado em cinco níveis de fortificação ($n = 6$), considerando os parâmetros de seletividade, intervalo de trabalho, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação, sendo eficiente para nove dentre os dezesseis pesticidas estudados: acetamiprido, azoxistrobina, carbendazim, carbofurano, diurom, metomil, teflubenzurom, tiametoxam e triflumurom. Estes pesticidas apresentaram valores médios de recuperação entre 73 e 114 % e coeficientes de variação entre 2 e 16 % em todos os níveis. Foram selecionadas seis áreas de estudo onde foram coletadas amostras de água do lençol freático, superficial, poços tubulares, água de chuva e escoamento superficial. As amostras foram coletadas mensalmente, entre janeiro de 2002 e março de 2003. Dentre os pesticidas analisados foram detectados (nas concentrações máximas, em $\mu\text{g L}^{-1}$), nas diferentes amostras estudadas: acetamiprido (6,31), aldicarbe (19,74), azoxistrobina (86,06), carbendazim (4,20), carbofurano (68,79), diurom (23,23), imidacloprido (11,24), metomil (45,94), tiametoxam (2,00) e teflubenzurom (3,55). A análise dos resultados mostrou uma região com potencial de

contaminação significativo do ambiente aquático, que deve ser mantido em constante monitoramento.

Palavras chaves: pesticidas, águas, validação, cromatografia líquida, extração em fase sólida.

ABSTRACT

The cotton crop, largely developed in the region of Primavera do Leste – MT, is an activity that demands an intense use of pesticides and so can be considered as potentially pollutant. However, there are not enough data to allow an adequate assessment of that impact. Therefore, this study aimed to evaluate the water contamination by pesticides used in the cotton plantation in this region. The analyzed pesticides were selected from a survey of pesticides used in cotton crop in the region. The selection was based on the physical-chemical properties of the active ingredients, the GUS and LIX index and the Goss's criteria, allowing a preliminary screening of surface and ground water contamination potential. The selected pesticides for water analysis were: acetamiprid, aldicarb, azoxistrobin, carbendazim, carbofuran, chlorfluazuron, diafenthiuron, diuron, lufenuron, methomyl, imidacloprid, teflubenzuron, thiametoxam, tiacloprid, tiophanate methyl and triflumuron. The analytical method was optimized for determination by High Performance Liquid Chromatography/ UV Diode Array Detector (HPCL/DAD). The experimental procedure involved pre-concentration by solid phase extraction using polystyrenedivinilbenzene (SDVB) cartridges and elution with a solvent system methanol:acetonitrile (7:3 v/v). The method was evaluated in five fortification levels (n = 6 replicates), considering selectivity, working interval, precision, accuracy, limits of quantification and detection, showing efficiency for nine among the sixteen studied pesticides: acetamiprid, azoxistrobin, carbendazin, carbofuran, diuron, methomyl, teflubenzuron, thiametoxan and triflumuron. For these pesticides average recovery values between 73 and 114% and variation coefficient ranging from 2 to 16% were obtained. Six cotton production areas were chosen for sample collection from water table, superficial water, drinking wells, rain water and run-off water. Samples were collected monthly from January 2002 and March 2003. In the different

samples, the maximum concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) found were: acetamiprid (6,31), aldicarb (19,74), azoxistrobin (86,06), carbendazim (4,20), carbofuran (68,79), diuron (23,23), imidacloprid (11,24), methomyl (45,94), thiametoxan (2,00) and teflubenzuron (3,55). The results showed that this region presents a significant aquatic environment contamination potential and should be kept under constant monitoring.

Key words: pesticides, water, validation, contamination, liquid chromatography, solid phase extraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismos de dissipação de pesticidas em solos (modificado de RAMSAY et al, 2003).....	24
Figura 2 – Carta imagem da região de Primavera do Leste com a localização das áreas onde foram coletadas as amostras de água.....	46
Figura 3 - Esquema do método de extração para os pesticidas estudados.....	54
Figura 4 - Instalação do poço de monitoramento.....	59
Figura 5 – Coleta de água de lençol freático de poço de monitoramento.....	60
Figura 6 – Poço tubular para coleta de água subterrânea.....	61
Figura 7 – Calha para coleta de água de escoamento superficial.....	62
Figura 8 - Coletor de água de chuva.....	63
Figura 9 – Coleta de água superficial.....	64
Figura 10 - Estruturas químicas dos benzimidazóis: (a) carbendazim, (b) tiofanato metílico.....	66
Figura 11 - Estruturas químicas dos carbamatos: (a) aldicarbe, (b) carbofurano e (c) metomil.....	66
Figura 12 - Estrutura química da estrobilurina: azoxistrobina.....	66
Figura 13 - Estruturas químicas dos neonicotinóides: (a) acetamiprido, (b) imidacloprido, (c) tiacloprido e (d) tiametoxam.....	66
Figura 14 - Estruturas químicas dos derivados da uréia: (a) clorfluazurom, (b) diurom, (c) diafentiurom, (d) lufeniurom, (e) teflubenzurom e (f) triflumiurom.....	67
Figura 15 - Cromatograma da solução padrão dos pesticidas selecionados ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$), obtido por CLAE/DAD nas condições descritas no item 3.3.6.....	71
Figura 16 – Cromatogramas, obtidos por CLAE/DAD, da solução padrão dos pesticidas selecionados ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$) e da amostra testemunha, nas condições descritas no item 3.3.6.....	73
Figura 17 – Avaliação da exatidão pelo estudo da regressão linear dos pesticidas estudados.....	81
Figura 18 - Concentrações máximas mensais dos pesticidas acetamiprido, carbendazim, imidacloprido, metomil e tiametoxam em amostras de água de poços de monitoramento nas seis áreas amostradas da região de Primavera do Leste.....	89
Figura 19 - Concentrações máximas mensais dos pesticidas aldicarbe, carbofurano, diurom e teflubenzurom em amostras de água de poços de monitoramento nas seis áreas amostradas da região de Primavera do Leste.....	89
Figura 20 - Cromatograma da amostra de água de poço de monitoramento – área A; mês jan/02. Obtido por CLAE/DAD nas condições descritas no item 3.3.6.....	91
Figura 21 - Concentrações máximas mensais dos pesticidas carbofurano, diurom e imidacloprido em amostras de água de poços tubulares nas seis áreas amostradas da região de Primavera do Leste.....	92
Figura 22 - Cromatograma da amostra da área D; mês abril/02. Obtido por CLAE/DAD nas condições descritas no item 3.3.6.....	93
Figura 23 - Concentrações máximas mensais dos pesticidas acetamiprido, azoxistrobina, carbendazim, carbofurano, diurom, metomil e teflubenzurom em amostras de água de escoamento nas seis áreas amostradas da região de Primavera do Leste.....	94
Figura 24 - Cromatograma da amostra de água da área D; mês jan/03. Obtido por CLAE/DAD nas condições descritas no item 3.3.6.....	96

Figura 25 - Concentrações máximas mensais dos pesticidas carbendazim, carbofurano e diurom em amostras de água superficial nas seis áreas amostradas da região de Primavera do Leste.	97
Figura 26 - Cromatograma da amostra de água da área D; mês fev/02. Obtido por CLAE/DAD nas condições descritas no item 3.3.6.	98
Figura 27 - Concentrações máximas mensais dos pesticidas acetamiprido, carbendazim, carbofurano, diurom, imidacloprido e tiametoxam em amostras de água de chuva nas seis áreas amostradas da região de Primavera do Leste.	100
Figura 28 - Cromatograma da amostra da área F; mês mar/02. Obtido por CLAE/DAD nas condições descritas no item 3.3.6.	101
Figura 29 – Concentração máxima dos pesticidas detectados durante o período de amostragem nos diferentes tipos de amostras.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação para os limites de pesticidas em água potável.....	35
Tabela 2 – Métodos de análise de resíduos de pesticidas em água, enfatizando o tipo de extração, a técnica de detecção, os princípios ativos analisados e a matriz.....	39
Tabela 3 – Critérios de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais por pesticidas associados aos sedimentos.....	48
Tabela 4 – Critérios de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais por pesticidas dissolvidos em água.....	49
Tabela 5 – Produtos comerciais e respectivos ingredientes-ativos, usados no algodão, segundo levantamento feito em novembro de 2001.	50
Tabela 6 – Propriedades físico-químicas, categoria de uso, classe química, índices de GUS, LIX e GOSS dos pesticidas utilizados na cultura do algodão.....	68
Tabela 7 – Intervalo de trabalho estudado, equações de regressão linear e coeficientes de correlação das curvas de calibração obtidas para os pesticidas estudados.	75
Tabela 8 - Resultados de recuperação para os pesticidas nos níveis de fortificação estudados (recuperação média, coeficiente de variação e intervalo de confiança, n = 6).	77
Tabela 9 - Equações das regressões lineares para a relação entre as concentrações de fortificação e as adicionadas.	82
Tabela 10 – Limites de detecção e de quantificação dos pesticidas estudados.	83
Tabela 11 - Frequência de detecção, faixa de concentração para os pesticidas detectados nos diferentes tipos de amostras.....	86

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Pesticidas no ambiente.....	21
3.2 Pesticidas no solo.....	21
3.3 Pesticidas em água.....	26
3.4 Legislação.....	34
3.5 Metodologia para análise de pesticidas em matriz de água.....	36
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	44
4.1 Área de estudo.....	44
4.2 Seleção dos pesticidas.....	47
4.3 Estudo de validação do método para análise de água em CLAE.....	51
4.3.1 Equipamentos.....	51
4.3.2 Reagentes e solventes.....	51
4.3.3 Padrões.....	52
4.3.4 Limpeza da vidraria.....	52
4.3.5 Preparo das soluções de padrões.....	52
4.3.6 Condições operacionais do cromatógrafo para determinação dos resíduos dos pesticidas selecionados em matriz de água.....	53
4.3.7 Método analítico.....	53
4.3.8 Fortificação das amostras de água.....	54
4.3.9 Identificação e quantificação dos pesticidas.....	55
4.3.10 Critérios de validação da metodologia.....	55
4.3.10.1 Seletividade.....	55
4.3.10.2 Linearidade e Intervalo de trabalho.....	55
4.3.10.3 Exatidão e Precisão.....	56
4.3.10.4 Limite de detecção (LD) do método.....	57
4.3.10.5 Limite de quantificação (LQ) do método.....	57
4.3.11 Aplicação do método às amostras reais.....	57
4.3.11.1 Poços de monitoramento.....	57
4.3.11.2 Poços tubulares.....	60
4.3.11.3 Calhas.....	61
4.3.11.4 Coletores de água de chuva.....	62
4.3.11.5 Coleta periódica de água superficial.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
5.1 Pesticidas selecionados.....	64
5.2 Método de análise para os pesticidas selecionados.....	71
5.3 Parâmetros de validação.....	72
5.3.1 Seletividade.....	73
5.3.2 Linearidade e intervalo de trabalho.....	74

5.3.3 Avaliação da exatidão e da precisão pelo estudo das recuperações individuais e da regressão linear.....	75
5.3.4 Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)	82
5.4 Aplicação do método às amostras ambientais:.....	84
5.4.1 Amostras de água de poços de monitoramento	87
5.4.2 Amostras de água de poços tubulares.....	91
5.4.3 Amostras de água de escoamento superficial.....	94
5.4.4 Amostras de águas superficiais.....	96
5.4.5 Amostras de águas de chuva.....	99
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	104
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	107
8. REFERÊNCIAS	108

1. INTRODUÇÃO

Os pesticidas são usados em ambientes domésticos, industriais ou urbanos, mas seu uso é predominantemente agrícola, objetivando aumentar a produção e destruir ou controlar as formas de vida consideradas indesejáveis, que representam grande problema para a agricultura. Entretanto, o uso intensivo de pesticidas na agricultura tem preocupado a comunidade científica devido ao risco de que estas substâncias venham contaminar diferentes compartimentos do ambiente (REGITANO, 2002).

Mecanismos físicos e biológicos possibilitam a distribuição dos resíduos de pesticidas nos ecossistemas, pelo ar, água e pela migração nos organismos. Devido à alta complexidade desses processos, o estudo do efeito ambiental dos pesticidas torna-se também complexo. Para compreender a dinâmica desses produtos no ambiente, é necessário compreender os processos que levam à dissipação do pesticida no ambiente.

A intensidade do uso de pesticidas e os efeitos que causam ao ambiente e à saúde humana exigem o estudo de suas principais propriedades físico-químicas. Além disso, devem ser previstas suas interações com o solo e a possibilidade de contaminação e transporte, dissolvidos em água ou associados aos sedimentos.

De uma maneira geral, o solo é o destino final dos pesticidas utilizados na agricultura. O solo é o produto da interação dos fatores de sua formação: material de origem, clima, relevo ou topografia, organismos, tempo e contribuição antrópica. O tipo de solo depende dessas interações e em função disso, quando o pesticida o atinge, poderá seguir diferentes rotas, como, por exemplo, ficar retido na fração orgânica e ou mineral; mas, se disponível na solução do solo, poderá sofrer degradação fotoquímica, química e biológica no ambiente, ser volatilizado, lixiviado podendo chegar às águas subterrâneas ou ser escoado superficialmente e atingir águas superficiais (CARTER, 2000; DELLE SITE, 2001).

A necessidade de avaliação do risco de contaminação se deve ao fato de que a agricultura exige considerável suprimento de água, o que conduz ao desenvolvimento desta atividade próximo a rios e lagos (CARVALHO et al., 2000).

Segundo Ferraz (1996), os recursos hídricos agem como integradores dos processos biogeoquímicos de qualquer região. Sendo assim, quando os pesticidas são introduzidos no

ambiente, os recursos hídricos, sejam superficiais ou subterrâneos, são o principal destino final dos pesticidas.

O aumento da população e sua crescente concentração nos centros urbanos produzem efluentes cujas características físicas, químicas e biológicas tem resultado na degradação contínua e progressiva dos mananciais hídricos. No Brasil, cerca de 50% das águas usadas para consumo humano são extraídas de aquíferos, portanto, o seu comprometimento sob ponto de vista de qualidade é uma realidade.

Pesquisas sobre o potencial e a qualidade dos recursos hídricos subterrâneos têm sido realizadas há várias décadas nos países desenvolvidos e em alguns países em desenvolvimento. No Brasil, poucos Estados possuem conhecimentos satisfatórios sobre suas reservas de água subterrânea de maneira a garantir sua utilização e sua conservação (HIRATA, 1993; BOUWER, 2003; DANIELOPOL et al., 2003).

O estado de Mato Grosso inclui-se entre aqueles mais carentes em estudos sobre os recursos hídricos, apesar de seu alto potencial e estratégica posição geográfica, que lhe assegura importante papel armazenador e de nascedouro das maiores reservas hídricas brasileiras, como as representadas pela Bacia Amazônica, do Paraguai, do Araguaia, além do Pantanal Mato-grossense (CUTRIM, 1999).

Portanto, o monitoramento das águas (superficiais e subterrâneas) é de grande importância, principalmente, nas regiões que constituem fonte primária de água potável e em áreas próximas a regiões agrícolas, nas quais os pesticidas podem causar contaminação dos sistemas hidrológicos.

A região Centro Oeste do Brasil desenvolveu-se rapidamente a partir de 1970, devido aos subsídios fornecidos pelo governo, principalmente para a agricultura. Grandes latifúndios foram instalados, introduzindo a monocultura com lavouras altamente dependentes de insumos químicos, incluindo pesticidas. A região de Primavera do Leste-MT é um exemplo típico dessa ocupação, cuja economia baseia-se na agricultura e pecuária.

O estado de Mato Grosso destaca-se no cultivo de algodão: é o maior produtor brasileiro. Para a safra de 05/06, a produção de plumas é estimada como algo em torno de 442.150 mil toneladas (SAFRAS E MERCADO, 2006). A região de Primavera do Leste, dentre as regiões de produção de algodão do Estado, é uma das mais antigas e apresenta uma maior área plantada.

O algodoeiro é uma planta de grande importância econômica cultivada basicamente pelas fibras que envolvem suas sementes, sendo amplamente usadas na indústria têxtil. É uma planta exigente quanto à qualidade do solo, sendo desfavoráveis solos acentuadamente ácidos ou pobres em nutrientes, excessivamente úmidos e os solos rasos e compactados. Possui um ciclo de vida longo (140 a 170 dias), exigindo as seguintes condições climáticas: dias predominantemente ensolarados, com temperatura média entre 22 e 26 °C e um suprimento de água de 750 a 900 mm bem distribuídos no período. Adapta-se bem tanto ao sistema convencional quanto ao sistema de plantio direto. Em ambos os casos, mas principalmente no sistema convencional, é indispensável o emprego de técnicas conservacionistas do solo (ALGODÃO, 2005).

A cotonicultura é conhecida como atividade que demanda elevado uso de pesticidas, o número de aplicações pode chegar a 12 por ciclo de vida, devido à necessidade de controlar a quantidade numerosa de pragas e insetos que a atacam em quase todo o seu ciclo. Assim, programas de monitoramento ambiental poderão minimizar os riscos de poluição e assegurar o desenvolvimento sustentável da agricultura, garantindo a qualidade da água, a saúde humana e a não contaminação dos alimentos.

2. OBJETIVOS

Considerando a importância de se investigar a qualidade das águas para o consumo humano, este trabalho teve como objetivo geral a avaliação da contaminação de águas superficiais e subterrâneas por resíduos de pesticidas utilizados na cultura do algodão na região de Primavera do Leste – MT; e como objetivos específicos:

- Otimizar um método para a determinação de resíduos dos pesticidas selecionados (mais usados cotonicultura) em matriz de água utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).
- Avaliar a eficiência do método pelos seguintes critérios de validação: seletividade, exatidão, precisão, intervalo de trabalho, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).
- Aplicar o método em cinco tipos de amostras de água (lençol freático, superficial, poços tubulares, água de chuva e escoamento superficial).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Pesticidas no ambiente

Uma vez utilizados na agricultura, os pesticidas podem seguir diferentes caminhos no ambiente. Estes caminhos estão relacionados com as propriedades físico-químicas dos pesticidas, frequência de uso, métodos de aplicação, características bióticas e abióticas do meio e condições meteorológicas (FILIZOLA et al., 2002; FRIGHETTO, 1997; LAABS et al., 2002 e MARQUES et al., 2001).

A contaminação do ambiente aquático por pesticidas é uma preocupação da comunidade científica e resíduos de diversos pesticidas têm sido detectados em águas superficiais e subterrâneas em vários países (SABIK et al., 2000). Como um dos grandes receptores de pesticidas, o comportamento destes no solo determina em grande parte o seu potencial de contaminação de águas.

3.2 Pesticidas no solo

Quando um pesticida chega ao solo, seu tempo de residência depende das propriedades físico-químicas do solo, das forças de sorção, da dinâmica do fluxo de água como transporte de soluto e de sua taxa de degradação.

A capacidade de sorção de um pesticida ao solo é influenciada pelas seguintes propriedades da molécula: solubilidade em água, constante de ionização ácido-base (pK_a e pK_b), pressão de vapor e coeficiente de partição octanol-água, além das propriedades físicas e químicas do solo. As constantes de ionização ácido-base assumem papel importante no comportamento dos herbicidas sendo que a grande maioria dos fungicidas, inseticidas e acaricidas não são ionizáveis (REGITANO, 2002).

Segundo Luchini e Andrea (2002), as bases fracas, cujos valores de pK_a estão próximos dos valores de pH do solo, são sorvidas mais fortemente à medida que o pH do meio diminui. Por

exemplo, Silva e Melo (1997) citam que em estudos realizados com diferentes solos, houve um aumento da sorção do pesticida carbendazim, em função do aumento da acidez da suspensão dos solos. Este aumento da sorção foi atribuído à ionização do pesticida em valores baixos de pH, havendo a sorção das moléculas protonadas no solo. Por outro lado, os compostos fracamente ácidos são, de um modo geral, sorvidos pela matéria orgânica do solo, em função do pH.

A degradação e adsorção de pesticidas em solos são processos determinantes no destino ambiental destas substâncias. Dyson et al. (2002) estudaram a influência das propriedades de 15 tipos de solos na adsorção e degradação do herbicida mesotrione, um ácido fraco. Os autores verificaram a dependência da adsorção e degradação com o pH e matéria orgânica (MO) dos solos. Observaram que para solos com pH e MO mais elevados há uma diminuição na adsorção do herbicida tornando-o mais disponível à degradação, que pode ser verificada com a diminuição do tempo de meia-vida do composto.

O comportamento do carbendazim, dentre outros pesticidas, em solos foi estudado por Nemeth-Konda et al. (2002). Para este pesticida foi encontrado um K_{oc} de 2805. Os autores verificaram que à medida que a concentração do carbendazim na solução aumenta a porcentagem de sorção diminui devido à diminuição dos sítios sortivos no solo. Os autores atribuíram a alta sorção do carbendazim à sua baixa solubilidade em água e a hidrofobicidade.

O comportamento sortivo dos herbicidas alaclor, atrazina, dicamba, hexazinona, imazetapir, metsulfurom metil, nicosulfurom, simazina e sulfometurom metil foi estudado em seis solos brasileiros. Verificou-se que os herbicidas de caráter ácido fraco (dicamba, imazetapir, metsulfurom, nicosulfurom e sulfometurom) ficaram menos sorvidos nos solos do que as triazinas de caráter básico fraco e o herbicida não iônico e não polar (alaclor). Os coeficientes de sorção (K_d) apresentaram uma correlação altamente significativa com o carbono orgânico do solo para todos os herbicidas, exceto para o imazetapir e nicosulfuron (OLIVEIRA JR et al., 2001).

Ahmad et al. (2001) avaliaram a relação existente entre a adsorção dos pesticidas carbaril e fosalone e a composição estrutural da matéria orgânica de 25 tipos de solos. Verificaram que os valores de K_{oc} são altamente dependentes dos componentes aromáticos do solo.

Em Michigan (EUA), Sheng et al. (2001), avaliaram a contribuição da argila do tipo esmectita e da matéria orgânica na sorção do diurom e outros pesticidas. Os autores verificaram uma maior adsorção do diurom na matéria orgânica.

A capacidade sortiva do diurom foi estudada em três tipos de solos na microbacia do Espreado – SP. Os solos Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Latossolo Roxo (LR) tiveram alta adsorção na camada superficial, enquanto o solo Areia Quartzosa (AQ) (Neossolo Quartzarênico, de acordo com a nova classificação de solos) apresentou baixa adsorção. Os resultados deste trabalho mostram que se este pesticida for aplicado em lavouras com solos mais arenosos poderá atingir as águas subterrâneas (SOUZA et al., 2000).

Uma outra propriedade dos pesticidas que afeta a sorção no solo é o caráter hidrofóbico dessas moléculas, pois quanto maior a hidrofobicidade maior será a sorção aos colóides do solo.

Diversos trabalhos mostram que as partículas sólidas, de material mineral e orgânico, ou seja, argila, silte, areia e matéria orgânica são fatores importantes na sorção de pesticidas ao solo (ANDRADES et al., 2001; BERGLOF et al., 2002; CARTER, 2000; DELLE SITE, 2001; FLORES – CÉSPEDES et al., 2002; MADHUN et al., 1986; MANDAL e ADHIKARI, 1995; SHENG et al., 2001; SOUZA et al., 2000; WEI et al., 2001). Estes estudos comprovam que um aumento da matéria orgânica do solo favorece a adsorção de pesticidas e, para solos onde o conteúdo de argila é elevado, os compostos ionizáveis são mais adsorvidos.

Segundo Regitano (2002), as argilas ocupam papel secundário, mas importante na sorção de pesticidas em solos, principalmente quando o teor de matéria orgânica é menor que 1 %. Para teores maiores, a matéria orgânica reveste as frações minerais do solo, tornando-se a fração mais exposta para que ocorram interações hidrofóbicas.

Os processos de sorção que ocorrem no solo constituem-se em importante fator da regulação da lixiviação e da contaminação de águas sub-superficiais por pesticidas utilizados na agricultura (SOUZA et al., 2000).

Os pesticidas quando presentes no solo estão sujeitos a uma variedade de processos de degradação e transporte. A dissipação total de um pesticida a partir do solo resulta da combinação de diversos mecanismos, tais como degradação microbiana, hidrólise, fotólise, volatilização, lixiviação e carreamento superficial (Figura 1). A contribuição de cada mecanismo para a dissipação total do pesticida depende das propriedades físico-químicas do pesticida, características do solo, condições ambientais e da forma de aplicação do pesticida (RACKE et al., 1997).

A degradação de pesticidas pode ocorrer através de processos abióticos (químicos e fotoquímicos) e bióticos. Os primeiros, geralmente, resultam na degradação parcial do composto que, posteriormente, poderá ser degradado microbiologicamente. A degradação fotoquímica depende da estrutura química da molécula e da intensidade da radiação da luz solar. A degradação química é dependente de processos químicos como hidrólise e reações de oxido-redução e também de valores de pH e das condições ambientais. A degradação microbiana (processo biótico) depende de fatores ambientais (pH, umidade e temperatura), condições de nutrientes e conteúdo de matéria orgânica (FRIGHETTO, 1997).

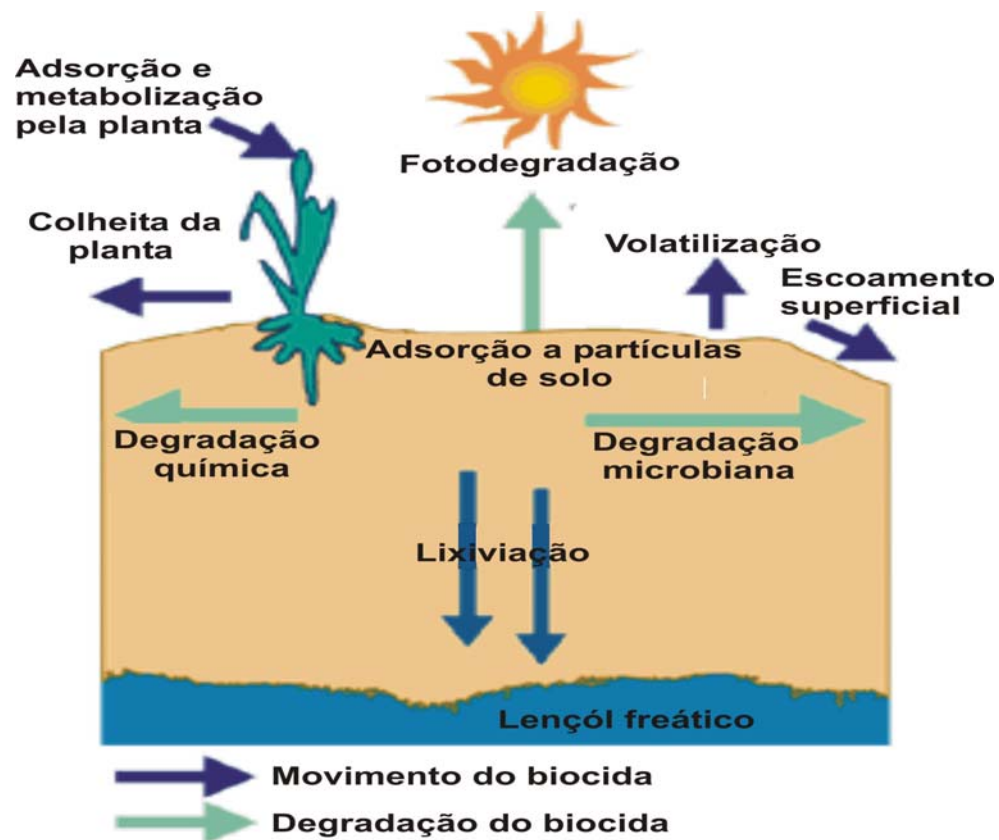


Figura 1 - Mecanismos de dissipação de pesticidas em solos (modificado de RAMSAY et al, 2003).

Os processos de degradação podem resultar na mineralização total do pesticida ou na sua conversão em seus produtos de degradação. Estudos de degradação são essenciais para a avaliação da persistência de pesticidas e de seus produtos de degradação, pois permitem avaliar o risco potencial associado à exposição aos resíduos. As propriedades químicas e toxicológicas dos produtos de degradação são diferentes das dos produtos parentais (FRIGHETTO, 1997). Portanto, é necessário saber quanto do pesticida e de seu produto de degradação permanece no solo e na água após sua aplicação. Nem sempre os produtos de degradação são estudados e, portanto, as informações de seu impacto ambiental são limitadas, muitas vezes porque os métodos analíticos para determinação destes são caros, laboriosos ou até mesmo inexistentes (SABIK et al., 2000).

Nakagawa et al. (2000) estudaram a degradação da ^{14}C -atrazina em solo Glei Húmico. Avaliaram a mineralização, degradação intermediária e formação de resíduos ligados, utilizando técnicas radiométricas e cromatográficas para a quantificação em três amostras de solo: natural, esterilizada e em meio de cultura. Observaram que a mineralização ocorre apenas em ambiente natural do solo, mas paralelamente (no mesmo solo) ocorre a degradação da atrazina em seus principais produtos de degradação (deisopropilatrazina - DIA, desetilatrazina - DEA e hidroxiatrazina).

A degradação do imazosulfurom em solos arenosos sob condições aeróbicas e anaeróbicas (laboratório) foi estudada por Morrica et. al. (2001). Em condições anaeróbicas, o pesticida degrada-se mais rapidamente ($t_{1/2} = 4$ dias) quando comparado às condições aeróbicas ($t_{1/2} = 70$ dias). Contudo, vale ressaltar que as condições de laboratório não simulam as reais condições de campo.

As diferentes propriedades do solo e condições climáticas também afetam a degradação microbiana dos pesticidas. Para verificar a influência destes parâmetros, Langenbach et al. (2001) estudaram a mineralização da ^{14}C -terbutilazina em solos brasileiros. Neste estudo, os solos argilosos e orgânicos exibiram menor mineralização quando comparados ao solo arenoso devido à maior capacidade sortiva destes solos, indisponibilizando o pesticida aos microorganismos do solo. Quando se comparam as condições climáticas, a mineralização é menor em condições naturais (precipitação de 300 mm/mês, umidade relativa do ar – 60 a 80 %) que na padronizada (precipitação de 60 mm/mês, umidade relativa do ar – 38 %) devido ao conteúdo de água no solo estar acima das condições ótimas para a atividade microbiana.

Ghadiri e Rose (2001) estudaram a degradação e persistência dos isômeros do endosulfan (α - e β -) e seu principal produto de degradação (sulfato de endosulfan) em solos argilosos sob diferentes condições ambientais (temperatura e umidade do solo) e reaplicação. Os autores verificaram que a umidade e temperatura do solo influenciam fortemente a degradação dos isômeros, sendo que o isômero α parece ser mais afetado pela umidade e o isômero β pela temperatura.

A reaplicação e a combinação de pesticidas (muito utilizada no campo) podem afetar a velocidade de degradação dos compostos e a atividade microbiana do solo. O efeito da mistura dos pesticidas clorpirifós, fenamifós e clorotalonil na velocidade de degradação e atividade microbiana foi estudado por Singh et al. (2002). Os autores verificaram que a combinação com clorotalonil diminuiu a velocidade de degradação dos outros pesticidas e também a atividade microbiana.

Para a maioria dos pesticidas, a hidrólise pode ser a rota dominante na sua transformação no ambiente. Frequentemente, antes do início da degradação microbiana de um pesticida, é necessário que ocorra a hidrólise de alguns grupos funcionais. O pH do meio regula a taxa de hidrólise de pesticidas ionizáveis: por exemplo, pesticidas organofosforados e carbamatos são hidrolisados rapidamente em meio alcalino, enquanto as triazinas são estáveis nesse meio (BARCELÓ e HENNION, 1997).

3.3 Pesticidas em água

A entrada de pesticidas no meio aquático a partir do uso agrícola depende, em grande parte, da dinâmica destes compostos no solo, uma vez que, além do carreamento pela ação dos ventos com posterior precipitação, a movimentação dos pesticidas a partir do solo contribui de forma significativa para sua chegada ao meio aquático (ISENSEE, 1991).

O carreamento superficial pode ocorrer com o pesticida dissolvido na água, associado ao material em suspensão, ou ambos. O movimento superficial da água começa quando a intensidade da chuva excede a taxa de infiltração (LEONARD, 1989). Segundo Brown *et al.* (1995), apesar da porcentagem do pesticida aplicado no campo que é perdida por carreamento ser

pequena, esta representa, provavelmente, a rota principal, pela qual os pesticidas usados na agricultura atingem rios ou lagos.

O carreamento superficial de pesticidas também é influenciado pela topografia do terreno e pela forma de manejo do solo. Uma alternativa para filtrar o escoamento em áreas agrícolas, reduzindo assim a contaminação por pesticidas em águas superficiais, é usar uma faixa de vegetação disposta transversalmente ao sentido de escoamento superficial. Glifosato, propiconazol e fenpropimorfe foram removidos da água de escoamento na taxa de 39, 63 e 71 %, respectivamente, quando foi implantada uma faixa de vegetação (SYVERSEN et al., 2004).

Após eventos de chuva de alta intensidade, os pesticidas aplicados na superfície do solo podem ser dissipados por carreamento superficial (SOUTHWICK et al., 2003). Konda et al. (2001) encontraram resíduos de atrazina e acetolaclor, em águas superficiais, em concentrações, de uma ordem de magnitude, maiores do que o limite permitido pela Comunidade Européia ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para pesticidas individuais e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma dos pesticidas).

Lagoas temporárias que recebem águas de escoamento superficial proveniente de áreas de cultura de algodão formam-se nos planaltos do Texas (EUA). Thurman et al. (2000) analisaram amostras de água de 32 lagoas dessa região, no mês de julho de 1997. Os autores verificaram que 97 % das amostras continham herbicidas, tendo sido detectados com maior frequência o diurom, atrazina, seguida do metolacoloro e da simazina, com uma mediana da concentração total de herbicidas de $7,2 \mu\text{g L}^{-1}$. Foram detectados também produtos de degradação do diurom, da atrazina e do metolacoloro, dentre outros. Os produtos de degradação do diurom foram encontrados em 71 % das amostras com detecção positiva para o diurom.

Ainda nos EUA, Clark e Golsby (2000) realizaram monitoramento de águas do Rio Mississippi no período de 1991 a 1997. Os autores relatam a detecção de metolacoloro, atrazina e DEA em mais de 50% das amostras.

Tanabe et al. (2000) analisaram 90 pesticidas em água do Rio Shimano (Japão), no período de maio a setembro de 1996. Dentre os pesticidas analisados encontravam-se atrazina, simazina, trifluralina e metolacoloro, tendo sido detectada somente simazina em concentração $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$.

No período de 1992 a 1995, foi realizado um monitoramento nas águas do rio Arno, Itália. As amostras foram coletadas imediatamente antes da estação de captação de água para tratamento. Foram detectados, metolacoloro em 92 % (máximo de $3,68 \mu\text{g L}^{-1}$), simazina em 46 %

(máximo de $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$), atrazina em 37 % (concentração máxima $0,44 \mu\text{g L}^{-1}$) e carbofurano em 31 % das amostras (máximo de $0,67 \mu\text{g L}^{-1}$) (GRIFFINI et al, 1997).

Atrazina, simazina e ametrina foram analisadas em águas superficiais e subterrâneas coletadas na sub-bacia do Córrego Espreado na região de Ribeirão Preto, São Paulo, no período de outubro de 1995 a julho de 1996, por Lanchote et al.(2000). De um total de 250 amostras analisadas, ametrina foi detectada em 17, sendo que em somente duas amostras a concentração foi superior ao limite de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ da CEE (Comunidade Econômica Européia) ($0,23 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$).

Na Espanha, na região de Barcelona, foram analisadas águas de rio antes e após tratamento e água subterrânea durante o ano de 2000, sendo a simazina detectada com maior frequência tanto em água superficial (máximo de $0,084 \mu\text{g L}^{-1}$), como subterrânea ($0,164 \mu\text{g L}^{-1}$) (QUINTANA et al., 2001).

O monitoramento mensal de pesticidas em 43 pontos de amostragem de água de rios em Portugal no período de abril a julho de 1999 foi realizado por Azevedo et al. (2000). Atrazina ($0,01$ a $2,74 \mu\text{g L}^{-1}$) e simazina ($0,05$ a $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$) foram os herbicidas detectados com maior frequência, enquanto o metolacoloro, o diurom, DIA e DEA foram encontrados em somente algumas amostras.

Triazinas foram monitoradas em águas de dois rios no Leste da China (GFERER et al., 2002a e 2002b), em oito pontos de coleta, no período de dezembro de 1998 a setembro de 1999, sendo que simazina, atrazina, seus metabólitos DIA e DEA foram detectados com concentrações máximas de 59; 1.600; 140 e 47 ng L^{-1} , respectivamente. As concentrações máximas aconteceram no final da primavera, época em que estes herbicidas são aplicados.

Estes resultados demonstram que os pesticidas encontrados com maior frequência em águas superficiais (devido ao escoamento superficial) são as triazinas. O escoamento pode ser reduzido utilizando práticas de conservação do solo, que devem ser específicas para um determinado local ou pesticida. Mickelson et al. (2001) demonstraram que há uma diminuição na concentração dos pesticidas atrazina, metolacoloro e cianazina em águas de escoamento superficial quando o plantio direto é utilizado como prática de conservação do solo.

Pesticidas que se encontram no solo podem também atingir as águas subterrâneas. Embora a camada de solo funcione como um filtro, purificando a água que nele penetra, diversos

poluentes orgânicos, em especial os pesticidas, foram detectados em águas subterrâneas de vários países (WALLS, SMITH, MANSELL, 1996; SKARK & ZULLEI-SEIBERT, 1995), o que mostra a necessidade de investigação sobre os fatores que influenciam o movimento de contaminantes até os lençóis subterrâneos. Uma vez que os pesticidas tenham atingido as águas subterrâneas, os processos de degradação são reduzidos devido à menor população e atividade microbiana, o que contribui para aumentar sua meia-vida neste ambiente.

Solos com baixo teor de matéria orgânica, baixa umidade, zona de atividade microbiológica pouco profunda e alta taxa de drenagem possuem alto potencial para contaminação de águas subterrâneas.

Spadotto et al. (2001) avaliaram o potencial de lixiviação de dezenove pesticidas em um Latossolo Vermelho da região de Guairá – SP. Foram consideradas as propriedades do solo, do pesticida e a taxa de recarga líquida. O carbofurano e o diurom apresentaram baixo potencial de lixiviação nesse tipo de solo e menor risco de contaminação do lençol freático. O carbofurano apresentou um potencial de lixiviação maior do que o diurom.

O potencial de lixiviação do aldicarbe e de seus produtos de degradação foi avaliado em estudos de laboratório por Fava et al. (2001). Os autores observaram que para o tipo de solo e condições estudadas, aldicarbe e produtos de degradação possuem K_{OC} (6-31) e $t_{1/2}$ (1-12 dias), o que significa que são bastante móveis no ambiente, podendo ser detectados em águas subterrâneas.

Panshin et al. (2000) analisaram atrazina e seus produtos de degradação (DIA, DEA, DIDEA e HA) em amostras de água percolada em lisímetros com profundidades de 0,9 e 1,5 m, em Indiana, EUA, nos anos de 1994 e 1995. A atrazina e seus produtos de degradação foram transportados rapidamente através da zona vadosa, com valores máximos variando de 2,61 a 8,44 $\mu\text{g L}^{-1}$ de 15 a 57 dias após a aplicação, a 1,5 m de profundidade. As concentrações máximas dos produtos de degradação ocorreram de 11 a 140 dias após aplicação, sendo que estes se mostraram mais persistentes do que a atrazina em água intersticial do solo.

A avaliação da dissipação e mobilidade de 10 pesticidas em Latossolo e Neossolo Quartzarênico em Mato Grosso, feita por LAABS et al. (2002a), demonstrou que suas persistências foram muito maiores no solo argiloso do que em solo arenoso. Os autores concluíram que, a lixiviação dos pesticidas no Latossolo foi controlada por fluxo preferencial,

uma vez que foram detectados tanto pesticidas polares como apolares na água percolada em lisímetros de 35 cm de profundidade, 4 a 6 dias após a aplicação e em camadas mais profundas de solo. Foram encontrados também atrazina, metolacoloro, simazina e trifluralina em ambos os solos, o que indica o seu potencial de contaminação dos aquíferos dessa região. Os autores ressaltaram ainda a necessidade de se desenvolver estudos de lixiviação de longo prazo (2 a 3 anos) e monitoramento de águas subterrâneas em regiões agrícolas nos trópicos de modo a estabelecer a lista de poluentes prioritários para este clima.

Ainda para estes mesmos solos, os autores avaliaram a degradação e a formação de resíduos ligados em condições de laboratório. Observaram que a mineralização foi elevada (> 78 %) para o monocrotofos e deltametrina, durante o período de estudo. A formação de resíduos ligados foi elevada para o alacloro e simazina (55 – 60 %). O tempo de meia vida para os compostos de endosulfam (α -, β - e sulfato) foi maior que 160 dias para os dois solos. Quando se comparam os resultados obtidos, para os mesmos pesticidas, em laboratório com os obtidos em campo, pelo mesmo autor, observa-se uma redução no $t_{1/2}$ dos compostos que os autores atribuíram a um aumento no processo de volatilização na região (LAABS et al., 2002b).

Dores (2004) realizou um estudo na cidade de Primavera do Leste – MT para avaliar a contaminação de águas subterrâneas por pesticidas. Verificou que o tipo de solo mais freqüente na região era o Latossolo Vermelho Amarelo (90% da área estudada). Foram detectados os herbicidas metribuzim, metolacoloro, simazina e atrazina em concentrações de até 1700 ng L⁻¹ e traços de trifluralina.

O monitoramento do herbicida tebutiurum em água de poço foi realizado, em Ribeirão Preto – SP, no período de 1995 a 1999 por Gomes et al. (2001). Os autores constataram a presença do herbicida em todas as amostras analisadas em concentrações inferiores a 0,1 µg L⁻¹. Os autores afirmam ainda, que apesar da concentração encontrada ser menor que o limite estabelecido pela OMS (Organização Mundial de Saúde), existem condições ambientais favoráveis na região para a contaminação das águas subterrâneas.

Cerejeira et al. (2003) reportaram que alacloro, atrazina, metolacoloro, metribuzim e simazina foram encontrados em águas subterrâneas coletadas em poços situados em 7 áreas agrícolas, em Portugal, de 1991 a 1998, em concentrações máximas de 13; 30; 56; 1,4 e 0,4 µg L⁻¹, respectivamente. Os herbicidas detectados com maior freqüência foram atrazina (64 %), simazina (45 %) e alacloro (25 %).

Na região de Salamanca na Espanha, foram analisados herbicidas em água de rios (3 pontos de amostragem) e águas subterrâneas (6 poços amostrados), no período de outubro de 2000 a janeiro de 2001. Atrazina e seu produto de degradação (DEA) foram detectados em uma única amostra de água superficial ($0,17 \mu\text{g L}^{-1}$ para atrazina e $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ para DEA) e, em águas subterrâneas, foram encontradas concentrações variando de $0,76$ a $1,67 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina e $0,70$ a $1,30 \mu\text{g L}^{-1}$ de DEA em um poço, durante todo o período. Os autores verificaram que os níveis destes herbicidas foram independentes da época de coleta, indicando que a poluição nas águas subterrâneas é persistente e parece estar relacionada com a frequência de aplicação, permeabilidade do solo, frequência de precipitação chuvosa e velocidade de recarga do aquífero (CARABIAS-MARTINEZ et al., 2002).

Ferracini et al. (2001) citam que a concentração da maioria dos pesticidas encontrada em água é geralmente baixa, em parte, por serem pouco solúveis em água e em parte devido ao efeito da diluição. Mesmo em concentrações baixas, os pesticidas representam riscos para algumas espécies de organismos aquáticos.

Existe um número crescente de publicações internacionais relacionadas com a contaminação de sistemas aquáticos por pesticidas em região tropical e subtropical, como por exemplo, Castillo et al. (2000) na América Central; Botello et al., 2000 no MÉXICO; Kammerbauer et al. (1998) em Honduras; Miles (1997), Thurman et al. (2000) e Zimmerman et al. (2000) nos EUA. Estes trabalhos discutem a ocorrência de resíduos de pesticidas em águas em áreas agriculturáveis.

Estudos sobre resíduos de pesticidas em água de chuva em regiões de clima temperado têm mostrado que pesticidas podem ser depositados em quantidades substanciais e com elevada frequência (ALEGRIA e SHAW, 1999; CHARIZOPOULOS e PAPADOPOULOU-MARKIDOU, 1999; DUBUS et al, 2000; MAJEWSKI et al, 2000). Dijk e Guicherit (1999), em trabalho de revisão, observaram que pesticidas podem ser depositados em locais distantes dezenas e centenas de quilômetros da área de sua aplicação e que sua contribuição para a contaminação em áreas remotas pode ser substancial. Apesar de se esperar que a volatilização de pesticidas seja mais elevada em regiões tropicais devido à maior temperatura do solo e da atmosfera, nenhuma pesquisa foi publicada até o momento focalizando a contaminação por essa via nessas regiões.

No Brasil, entretanto, existem poucos estudos que tratam da distribuição de pesticidas no ambiente (por exemplo, MATSUSHITA et al., 1996; CALDAS et al., 1999), sendo que a maioria analisou pesticidas organoclorados que já tiveram seu uso proibido no país. Lanchote et al. (2000) estudaram outras classes de pesticidas, fazendo um “screening” de herbicidas usados na lavoura de cana-de-açúcar em águas de abastecimento no Estado de São Paulo. Assim, pouco se conhece sobre a situação de contaminação por pesticidas de uso corrente (triazinas, acetanilidas, piretróides, organofosforados, etc) em ambientes das regiões centro-oeste e norte do Brasil.

Um estudo piloto de monitoramento no Pantanal mostrou que foram detectados pesticidas em 70% das amostras de água de rio (até 128 ng L⁻¹ de pesticidas individuais) e em 100% das amostras de águas de chuva (até 3000 ng L⁻¹) (LAABS et al., 2002). Espera-se que picos de concentração, com valores muito mais altos, ocorram logo após eventos de chuva de alta intensidade (WATTS et al., 2000). Foram detectados também traços (concentrações inferiores ao limite de quantificação) de pesticidas em águas superficiais e água de chuva em Cuiabá e Barão de Melgaço em áreas de planície (em 67 e 74% das amostras, respectivamente). Isto indica que os pesticidas podem ser transportados por até 50 km do planalto para área de planície do Pantanal. Os pesticidas ou metabólitos mais freqüentemente detectados nas amostras foram: endosulfan α , β e sulfato, metolacoloro, ametrina, trifluralina, metribuzim, malatim, alacoloro, simazina e atrazina. Estas substâncias são parcialmente as mesmas (metolacoloro, atrazina, alacoloro, simazina, metribuzim) que têm sido freqüentemente encontradas como contaminantes em bacias agrícolas de regiões temperadas (van der BERG et al., 1994; HALLBERG, 1989; GOOSBY, 1997) indicando uma persistência e mobilidade semelhantes desses pesticidas em ecossistemas tropicais. Esses resultados demandam mais pesquisas, nessa área, relacionadas à distribuição de pesticidas, acumulação e concentrações máximas no ambiente, especialmente quando se leva em consideração que os dados sobre bioacumulação e concentração após tempestades em rios inexistem para a bacia do Pantanal. Ainda não existe também nenhuma informação disponível sobre a contaminação do ambiente por pesticidas polares, termolábeis largamente usados, por exemplo, 2,4-D, que são rotineiramente analisados por HPLC (FURLONG et al., 2000).

LAABS et al. (2000) em estudo realizado em uma região de cerrado em Mato Grosso, sobre a dissipação de pesticidas em latossolos verificaram que ocorria uma rápida dissipação dos pesticidas na camada superior do solo ($t_{1/2} < 20$ dias); mesmo assim foi observada lixiviação média de diversas substâncias. Sabe-se que os pesticidas lixiviados, além da camada superficial

do solo, estão sujeitos a uma degradação mais lenta do que na respectiva camada superior (FOMSGAARD, 1995). Em áreas de Planalto tropical, o lençol freático está geralmente situado mais próximo à superfície do que em regiões temperadas. Assim, a degradação e determinação da mobilidade de pesticidas no subsolo são de grande importância para a avaliação da contaminação de águas subterrâneas em regiões tropicais.

O potencial de contaminação de águas subterrâneas tem sido determinado, preliminarmente, empregando as propriedades físico-químicas dos compostos e as propriedades do solo. Alguns procedimentos têm sido utilizados para estas avaliações de risco: critérios de “screening” da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA); índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas GUS (BRITO, et al., 2001; FERRACINI et al., 2001; DORES et al. 2001) e o índice de lixiviação LIX (SPADOTTO, 2002; LOURENCETTI, et al., 2005).

Esses modelos de avaliação de risco são importantes para avaliar o potencial de contaminação de águas subterrâneas em grandes áreas de monocultura, priorizando quais pesticidas devem ser submetidos a programas de monitoramento, fornecendo subsídios para tomadas de decisões mais rápidas e eficientes (LOURENCETTI, et al., 2005).

Dessa forma, há a necessidade de estudos sobre as propriedades físico-químicas do pesticida, dos solos cultivados, das propriedades do ambiente e da inter-relação entre essas propriedades, para que se possa fazer uma avaliação do risco de contaminação das áreas agrícolas e assim adotar medidas que possam minimizá-las.

3.4 Legislação

A Portaria nº 518 de 25 de março de 2004 estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelecendo também os valores máximos permissíveis para alguns grupos de pesticidas, no entanto, o número destas substâncias na legislação brasileira ainda é muito pequeno comparado à grande quantidade de ingredientes ativos atualmente em uso (BRASIL, 2004).

A Comunidade Européia regulamentou os limites máximos de concentração individual e da soma total de pesticidas em água potável em 0,1 e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para água superficial, no entanto, existe uma outra faixa de tolerância de 1,0 a 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (AGUILAR, et al., 1996).

Vários países do Continente Americano adotam os valores limites para pesticidas em água potável da OMS (Organização Mundial da Saúde) como valores para suas normas nacionais. A Tabela 1 enfatiza a semelhança entre os valores limites para os pesticidas em água potável, legislados pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), pela OMS e para vários países do Continente Americano (CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE, 2005).

Tabela 1 - Comparação para os limites de pesticidas em água potável.

Pesticidas	OMS VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BRA VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	EUA VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BOL VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	MEX VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	VEN VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	NIC VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ARG VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CAN VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Alacloro	20	20	-	-	-	-	20	-	-
Aldicarbe	10	-	-	-	-	-	10	-	-
Aldrim/dieldrim	0,03	0,03	-	-	-	0,03	0,03	0,03	0,7
Atrazina	2	2	3	-	-	-	2	-	-
Bentazona	30	300	-	-	-	-	30	-	-
Carbofurano	5	-	40	-	-	-	5	-	90
Clordano	0,2	0,2	2	-	-	0,2	0,2	0,3	-
DDT	2	2	-	-	-	2	2	1	-
2,4-D	30	30	70	-	-	30	30	100	-
2,4,5-T	9	-	-	-	-	-	9	-	-
Endossulfam	-	20	-	-	-	-	-	-	-
Endrim	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-
Fenoprop	9	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2- dicloropropano	20	-	5	-	-	-	20	-	-
1,3- dicloropropeno	20	-	-	-	-	-	20	-	-
Glifosato	-	500	-	-	-	-	-	-	-
Heptacloro/ heptacloro epóxi	0,03	0,03	0,4	-	-	0,03	0,03	0,1	-
Hexaclorobenzeno	1	1	1	-	-	1	-	0,01	-
Lindano	2	2	0,2	-	-	2	2	3	4
Metoxicloro	20	20	40	-	-	20	20	30	900
Metolacloro	10	10	-	-	-	-	10	-	50
Molinato	6	6	-	-	-	-	6	-	-
Pendimentalina	20	20	-	-	-	-	20	-	-
Pentaclorofenol	9	9	1	-	-	9	9	10	6
Permetrina	20	20	-	-	-	-	20	-	-
Propanil	-	20	-	-	-	-	-	-	-
Simazina	-	2	-	-	-	-	-	-	-
trifluralina	-	20	-	-	-	-	-	-	-

OMS - Organização Mundial da Saúde; BRA - Brasil; EUA - Estados Unidos da América; BOL - Bolívia; MEX - México; Ven - Venezuela; ARG - Argentina; CAN - Canadá; VMP - valor máximo permissível. Fonte: modificado de Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Del Ambiente, 2005.

3.5 Metodologia para análise de pesticidas em matriz de água

A preocupação em relação à contaminação dos sistemas aquáticos (superficiais e subterrâneos) por pesticidas tem crescido nos últimos anos. Isto se deve ao fato de que, mundialmente, pesticidas de diferentes classes químicas são amplamente utilizados em áreas agrícolas.

Estudos realizados em várias regiões do mundo têm mostrado que a porcentagem dos pesticidas utilizados na agricultura e que atingem os ambientes aquáticos é geralmente baixa (RACKE, 2003). Entretanto, pesticidas persistentes e com grande mobilidade no ambiente têm sido detectados em águas superficiais e subterrâneas (Di CORSIA et al., 2000; HOSTETLER et al., 2000; LACORTE et al., 2000).

A contaminação de ambientes aquáticos torna-se preocupante principalmente quando a água é usada para consumo humano. A Comunidade Econômica da União Européia estabelece critérios rigorosos em relação à qualidade dessas águas, a concentração máxima admissível para qualquer pesticida em água é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o total de pesticidas, considerando também seus produtos de degradação (SABIK, 2000).

Para avaliar a qualidade da água, seja para atender legislação seja para investigar a contaminação de recursos hídricos superficiais ou subterrâneos, métodos analíticos validados são necessários para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos. É possível verificar nas publicações recentes a preocupação com a validação de metodologia e sua aplicação a amostras reais (JEANNOT et al, 2000; LAGANA et al, 2002; BOSSI et al, 2002).

Devido ao grande número de pesticidas utilizados na agricultura, a análise dessas substâncias requer métodos multiresíduos com o menor número de etapas possíveis, na preparação das amostras.

A determinação de resíduos de pesticidas em água envolve as seguintes etapas: amostragem, pré-concentração, extração, remoção dos interferentes, identificação e quantificação. Muitas vezes as etapas de extração e pré-concentração são realizadas simultaneamente, sendo as técnicas mais utilizadas a extração líquido-líquido (ELL) e a extração em fase sólida (EFS).

A extração em fase sólida possui algumas vantagens em relação à extração líquido-líquido: permite a extração de pesticidas polares (como produtos de degradação), utiliza menor quantidade de solventes e consome um tempo menor de análise. A EFS é uma ferramenta poderosa, e a mais utilizada hoje, na extração e enriquecimento de traços de pesticidas, em soluções muito diluídas como a água, para gerar concentrações detectáveis do analito.

Diferentes tipos de sorventes são comumente empregados para extração de pesticidas e seus produtos de degradação. A escolha da fase baseia-se na polaridade dos compostos, sendo as mais utilizadas, C₈, C₁₈ e resinas poliméricas (Di CORSIA et al, 2000; HOSTETLER et al, 2000; PINTO e JARDIM; 2002; BRUZZONITI et al, 2000).

As técnicas mais utilizadas para separação, identificação e quantificação de pesticidas são: cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Estas técnicas oferecem vantagens que se complementam, e o critério para seleção de uma ou ambas é baseado no comportamento do analito. O desenvolvimento de pesticidas de caráter mais polar (mais facilmente degradáveis) em substituição aos pesticidas mais apolares tem colaborado para o aumento do uso de CLAE.

Publicações recentes mostram que há uma tendência em utilizar técnicas sensíveis como a cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (CG/EM), cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrômetro de massas (CLAE/EM) e CLAE com detectores por arranjos de diodos (Di CORSIA et al., 2000; HOSTETLER et al., 2000; LACORTE et al., 2000). Entretanto, vários estudos mostram que o monitoramento de pesticidas mais polares em água também é possível empregando CLAE com fase reversa, usando detector ultravioleta ou por fluorescência (VANDECASTEELE et al., 2000; CARABIAS-MARTINEZ et al., 2000; GARCIA DE LLASERA et al., 2000).

GEERDINK et al. (2002) apresentam uma discussão comparativa e detalhada dos procedimentos cromatográficos para análise de pesticidas e seus produtos de degradação em água. Os autores ressaltam que em trabalhos mais recentes o detector de massas, com interfaces APCI (ionização química à pressão atmosférica) ou ESI (ionização por elétron spray), vem substituindo o de ultravioleta por ter maior sensibilidade, pois com detectores mais sensíveis é possível diminuir o volume da amostra. A seletividade e a sensibilidade podem ser aumentadas ainda mais utilizando CLAE/EM/EM, pois há um aumento da razão sinal-ruído.

Para CLAE/EM, os espectros de massas obtidos são influenciados pelo tipo de instrumento utilizado, condições cromatográficas, tipo de amostra, conseqüentemente, as informações estruturais são mais limitadas do que aquelas obtidas por CG/EM.

Diversos métodos multiresíduos têm sido desenvolvidos para análise de pesticidas em matrizes ambientais. Esses trabalhos têm comparado técnicas de extração e técnicas de separação e identificação (FERNANDEZ-ALBA et al., 1998; SALAU et al., 1994; SHERMA, 2001; GEERDINK et al., 2002; PICHON et al., 1998; VEGA et al., 2005).

A Tabela 2 apresenta um resumo das metodologias para análise de resíduos de pesticidas em água, indicando técnica de extração, técnica de detecção, pesticidas analisados e tipo de matriz de água estudada. Fica claramente evidenciada a semelhança dos métodos analíticos, extensivamente utilizados nos estudos de degradação e de monitoramento de pesticidas, tanto em países de clima tropical quanto temperado.

Tabela 2 – Métodos de análise de resíduos de pesticidas em água, enfatizando o tipo de extração, a técnica de detecção, os princípios ativos analisados e a matriz.

Extração¹	Deteção²	Pesticidas analisados	Matriz	Referências
EFS (0,5 g de carbono negro grafitizado).	CL – ES / EM	39 pesticidas: 26 básicos/ neutros, dentre eles, carbendazim, carbofuram, diurom e aldicarbe. 13 ácidos	Água potável Água superficial Água subterrânea	Di Corcia et al., (2000)
EFS (360 mg de C ₁₈)	CLAE / UV CLAE / EM	6 metabólitos dos herbicidas alaclor, metolaclor e acetolaclor	Água superficial Água subterrânea	Hostetler et al., (2000)
EFS (1 g de Lichroprep-RP-18/ lichrolut EN). Carbono negro grafitizado Micro – ELL.	CLAE / UV	77 pesticidas (neutros, ácidos e básicos) dentre eles: carbendazim, carbofuram e diurom.	Água subterrânea	Vandecasteele et al., (2000)
EFS – Fases: C ₁₈ e OASIS – HLB.	CLAE / UV	15 herbicidas dentre eles diurom	Água superficial Água subterrânea	Carabias- Martinez et al., (2000)
EFS-C ₁₈	CLAE / UV	Linurom, diurom, atrazina, 2,4-D, simazina, cianazina e bentazom	Água potável	Pinto & Jardim, (2002)

Tabela 2 – Métodos de análise de resíduos de pesticidas em água, enfatizando o tipo de extração, a técnica de detecção, os princípios ativos analisados e a matriz (Cont.).

Extração	Deteção	Pesticidas analisados	Matriz	Referências
EFS – 500 mg C ₁₈	CG / DCE CG / EM CL / UV CL / TSP / EM	8 fungicidas dentre eles carbendazim	Água potável	Barceló et al., (1994)
EFS – Fases: Lichrolut – RP –18, 1 g e Lichrolut EN, 200 mg. Carbendazim: 3 fases: 1) 200 mg EN; 2) 500 mg RP-18; 3) 100 mg EN + 100 mg RP –18.	CLAE / UV	33 pesticidas dentre eles carbendazim, diurom.	Água potável	Buchheit et al., (1996)
EFS – C ₁₈ on-line CL-UV.	CLAE / UV CL/ detector fluorescência	13 carbamatos (aldicarbe, metomil, carbofuram)	Água (poços, irrigação)	Garcia de Llasera et al., (2000)
EFS – C ₁₈	CLAE / UV	imidacloprido	Água e solo	Baskaran et al., (1997)
ELL EFS (1 g de C ₁₈)	CL/UV/EM	35 pesticidas neutros e 12 pesticidas ácidos. Dentre eles carbendazim e diurom	Água superficial e subterrânea	Jeannot et al., (2000)
EFS (SDVB)	CG/EM	90 Pesticidas e 10 produtos de degradação	Água superficial	Tanabe et al., (2000)
MEFS: fases – PDMS; PA; CX/PDMS e CW/DVB	CG/EM	7 herbicidas	Água potável	Hernandez et al., (2000)

Tabela 2 – Métodos de análise de resíduos de pesticidas em água, enfatizando o tipo de extração, a técnica de detecção, os princípios ativos analisados e a matriz (Cont.).

Extração	Deteção	Pesticidas analisados	Matriz	Referências
EFS (Oasis-HLB)	CLAE/EM/EM	53 pesticidas dentre eles carbofuram e diurom	Água de chuva	Bossi et al., (2002)
EFS (C ₁₈)	CLAE/UV	Triazinas	Água potável	Pinto e Jardim (2000)
MEFS-on line : PPY(polipirrol) e PMPY (poli-N-metilpirrol)	CLAE/EM	6 feniluréias (diurom) e 6 carbamatos	Água potável	Pawliszyn et al., (2002)
EFS (C ₁₈ , Oasis-HLB e LiChrolut EN)	CLAE/UV	Atrazina e produtos de degradação, terbutrina e metabólito, clorotolurom e metabólito	Água superficial Água de poços	Carabias-Martinez et al., (2002)
EFS – Pesticidas polares: discos de DVB	CLAE/UV	11 pesticidas dentre eles: aldicarbe e diurom	Água superficial Água potável	Pichon et al., (1998)
Pesticidas apolares: discos de C ₁₈ EFS (C ₁₈)	CL/EM	5 pesticidas (carbofuram)	Água potável	Giraud et al., (1997)
EFS: ODS, GCB, DVBVP, Oásis-HLB	CG/DNP CG/EM	5 pesticidas dentre eles diurom	Águas superficiais	Potter et al., (2000)
EFS (C ₁₈ – SCX)	CLAE/UV CLAE/UV	Atrazina e metabólitos, metolacloro	Água de escoamento	Sabik et al., (1995)
EFS (Carbograph – 1)	CLAE/EM	7 herbicidas	Água de escoamento Água superficial	Lagana et al., (2002)

Tabela 2 – Métodos publicados de análise de resíduos de pesticidas em água, enfatizando o tipo de extração, a técnica de detecção, os princípios ativos analisados e a matriz (Cont.)

Extração	Deteção	Pesticidas analisados	Matriz	Referências
EFS (OASIS –HLB)	CLAE/ETS/EM	32 pesticidas dentre eles: metomil, aldicarbe, acetamipride, imidaclopride, carbendazim, diurom, carbofurano, triflumurom e lufenurom	Água superficial Água subterrânea	Vega Belmonte et al (2005)
EFS (OASIS)	CG/EM	70 pesticidas	Água superficial	Azevedo et al (2000)
ELL (diclorometano)	CLAE/EM	Dentre eles diurom	Água subterrânea	Frenich et al (2000)
EFS (C ₁₈)	CLAE detector fluorescência	benzoiluréias benzoiluréias	Água subterrânea	Gil Garcia et al (2006)
EFS (C ₁₈)	CLAE/UV- DAD	5 pesticidas dentre eles carbendazim	Água superficial	Palma et al (2004)
EFS (SDVB)	CLAE/EM	neonicotinóides	Água potável	Seccia et al (2005)
EFS (C ₁₈)	CLAE/EM/EM	Fenil-N-metilcarbamatos	Água superficial	El Atrache et al (2005)
EFS (SDVB)	CLAE/EM CLAE/UV- DAD	22 pesticidas dentre eles diurom	Água superficial	Irace-Quigand et al (2004)
EFS (C ₁₈ , Oasis HLB, Bond Elut)	CLAE/EM	12 pesticidas dentre eles carbofuram, metomil e diurom	Água potável	Nogueira et al (2004)

Tabela 2 – Métodos de análise de resíduos de pesticidas em água, enfatizando o tipo de extração, a técnica de detecção, os princípios ativos analisados e a matriz (Cont.).

Extração	Deteção	Pesticidas analisados	Matriz	Referências
EFS (Oásis)	CG/EM	109 compostos orgânicos, dentre estes os pesticidas da lista 76/464/CEE	Águas superficiais	Lacorte et al., (2000)
EFS (C ₁₈)	CLAE/UV	Clomazone	Água potável	Zanella et al., (2000)
EFS (C ₁₈)	CLAE/UV	Carbofuram	Água potável	López-Blanco et al., (2002)
MEFS (PDMS, PA, CW-TPR, PDMS-DVB)				

¹EFS – extração em fase sólida; ELL – extração líquido-líquido; SDVB – copolímero estireno divinil benzeno; MEFS - micro extração em fase sólida; ²CL – ES / EM – cromatografia líquida com detector de espectrometria de massas; CLAE / UV – cromatografia líquida de alto desempenho com detector ultravioleta; CLAE / EM - cromatografia líquida de alto desempenho com detector de espectrometria de massas; CG / DCE – cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons; CG / EM - cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas; CG/DNP - cromatografia gasosa com detector de nitrogênio e fósforo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

Dentre as regiões de produção de algodão do Estado de Mato Grosso, as mais antigas e que apresentam uma maior área plantada, são as de Rondonópolis e Primavera do Leste. Considerando as características do meio físico (substrato rochoso, topografia, solos, profundidade do nível de água do lençol freático e índice pluviométrico), foi selecionada para estudo, a região de Primavera do Leste, que compreende os municípios de Campo Verde, Primavera do Leste, Novo São Joaquim e Santo Antonio do Leste (Figura 2).

Foram escolhidas seis micro-bacias nas quais as coletas de amostras de água foram realizadas. A seleção das micro-bacias representativas baseou-se nos seguintes critérios gerais: área com plantio de algodão há pelo menos dois anos; associação de solos, típicas das áreas de produção de algodão nesta região; presença de um corpo d'água no fundo do vale.

Área A: situada na micro-bacia do Córrego do Engano: foram coletadas amostras de água do lençol freático, superficial e de poço tubular (2 poços com profundidades de 20 e 70 m). Os poços de monitoramento foram instalados em área de vereda – com domínio de solo Hidromórfico Húmico e Latossolo Amarelo; e nas margens do açude – com domínio de solo Latossolo Amarelo.

Área B: situada na bacia do Rio das Mortes: foram coletadas amostras de água do lençol freático. Os poços de monitoramento foram instalados em área de cerrado e mata de galeria com solo Areia Quartzosa; e próximo à lavoura de algodão com solo Latossolo Amarelo.

Área C: situada na micro-bacia do Córrego Sapé: coletadas amostras de água do lençol freático, superficial e de poço tubular (1 poço, com 20 m de profundidade). Os poços de monitoramento foram instalados em área de mata galeria com solo Latossolo Vermelho próximos a uma nascente (solos com textura mais argilosa).

Área D: situada na bacia do Córrego Chico Nunes: foram coletadas amostras de água do lençol freático, superficial, água de chuva, de escoamento superficial e de poço tubular (2 poços com profundidades de 37 e 12 m). Os poços de monitoramento foram instalados em área de solo Latossolo Amarelo gradando para Areia Quartzosa Latossólica.

Área E: situada na micro-bacia do Córrego Lages: foram coletadas amostras de água do lençol freático, superficial e de poço tubular (1 poço de 15 m de profundidade). Os poços de monitoramento foram instalados em área de mata galeria às margens de um açude contíguo a área de lavoura de algodão em domínio de solo Latossolo Amarelo.

Área F: situada na micro-bacia do São Lourenço, em sua nascente. Foram coletadas amostras de água do lençol freático, superficial, água de chuva, de escoamento superficial e de poço tubular (1 poço de 19 m de profundidade). O córrego possui associação de solos diferentes em suas margens, na margem direita ocorre o domínio de solo Areia Quartzosa e na margem esquerda, domínio de Latossolo Amarelo.

As áreas cotonícolas selecionadas para o estudo representam situações de maior risco de contaminação, uma vez que os locais foram escolhidos considerando aqueles potencialmente mais vulneráveis tanto pela proximidade com cursos d'água quanto pelo conjunto de características do meio, como por exemplo, declividade e permeabilidade do solo e profundidade do lençol freático.

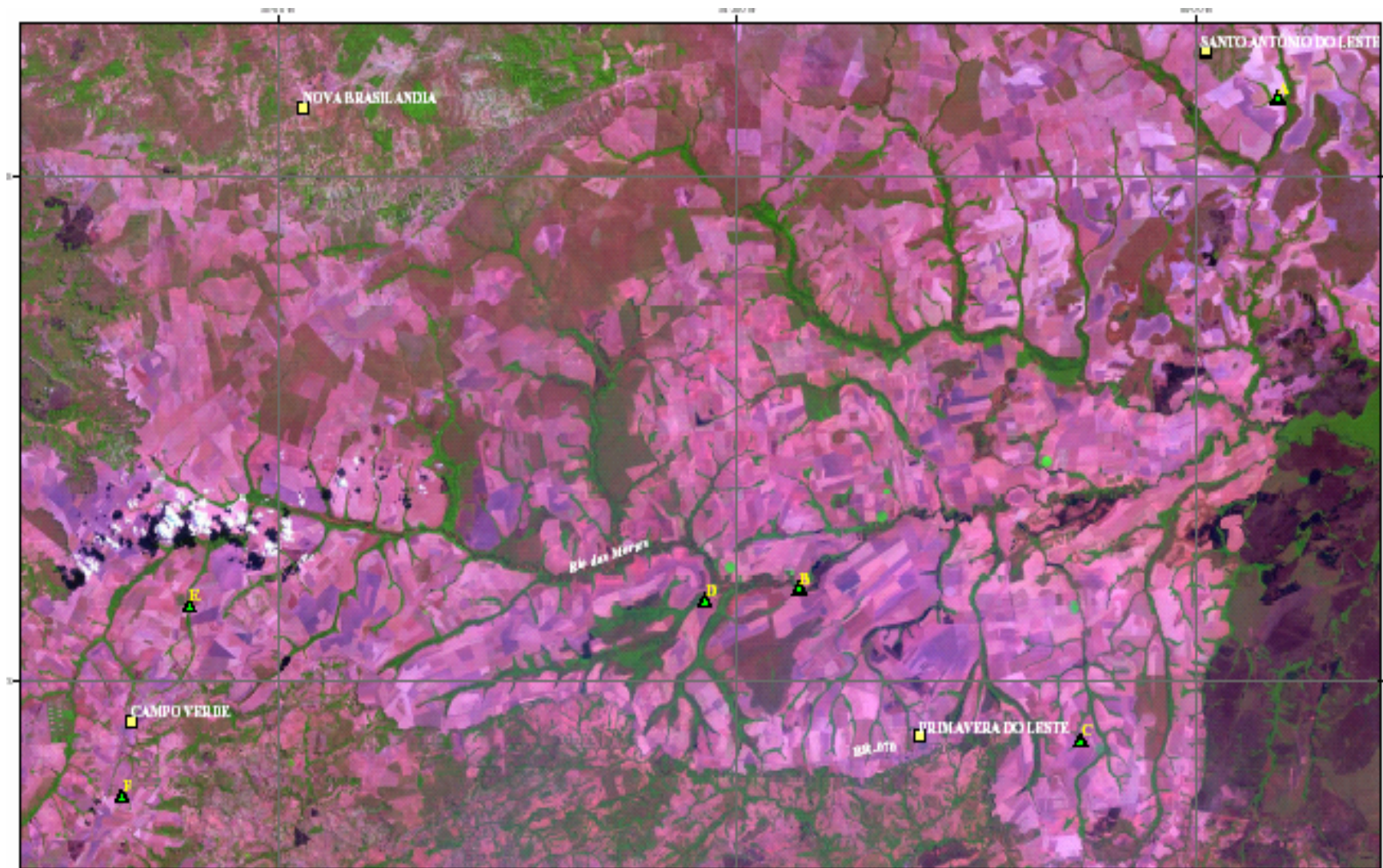


Figura 2 – Carta imagem da região de Primavera do Leste com a localização das áreas onde foram coletadas as amostras de água.

4.2 Seleção dos pesticidas

Em novembro de 2001 foi solicitado aos agrônomos, assessores dos produtores de algodão da região de Primavera do Leste, informações sobre os pesticidas mais freqüentemente utilizados nessa cultura. Para efeito da discussão dos resultados, os proprietários das áreas selecionadas também foram consultados sobre os pesticidas utilizados durante o período em que o estudo foi desenvolvido, área plantada, período, freqüência, dose e forma de aplicação dos pesticidas.

À lista de pesticidas (Tabela 5) fornecida pelos agrônomos foram aplicados os critérios de avaliação de risco de contaminação de águas subterrâneas: índices GUS (GUSTAFSON, 1989) e LIX (SPADOTTO, 2002) e de águas superficiais – método de GOSS. As propriedades físico-químicas dos pesticidas foram obtidas em Tomlim (2001-2002) e EXTTOXNET (2002).

O índice de GUS (índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas) tem como parâmetros os valores de meia-vida dos pesticidas no solo ($DT_{50 \text{ solo}}$) e o coeficiente de sorção à matéria orgânica (K_{oc}), não levando em consideração outras propriedades físico-químicas, é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$GUS = \log (DT_{50 \text{ solo}}) \times (4 - \log K_{oc})$$

As faixas de classificação dos pesticidas de acordo com a sua tendência à lixiviação são:

- $GUS < 1,8$ – não sofre lixiviação
- $1,8 < GUS < 2,8$ – faixa de transição
- $GUS > 2,8$ – provável lixiviação

O índice LIX leva em consideração a constante de degradação do pesticida no solo (K) e o coeficiente de sorção à matéria orgânica (K_{oc}). Os valores variam de 0 a 1, representando o mínimo e o máximo potencial de lixiviação, respectivamente. O índice de LIX é calculado pela seguinte equação:

$$LIX = \text{Exp} (K \times K_{oc})$$

Os critérios de GOSS avaliam o risco de contaminação de águas superficial, classificando-o em alto, médio e baixo em função do transporte do pesticida adsorvido a colóides do solo ou dissolvido em água. Os critérios propostos para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais estão apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Critérios de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais por pesticidas associados aos sedimentos.

Alto potencial de transporte associado ao sedimento	Baixo potencial de transporte associado ao sedimento
$DT_{50\text{ solo}} \geq 40$ dias	$DT_{50\text{ solo}} \leq 40$ dias
$K_{oc} \geq 1000$	$K_{oc} \leq 500$
	Solubilidade em água $\geq 0,5$ mg L ⁻¹
	Ou
	$DT_{50\text{ solo}} \leq 4$ dias
	$K_{oc} \leq 900$
Ou	Solubilidade em água $\geq 0,5$ mg L ⁻¹
	Ou
$DT_{50\text{ solo}} \geq 40$ dias	$DT_{50\text{ solo}} \leq 40$ dias
$K_{oc} \geq 500$	$K_{oc} \leq 900$
Solubilidade em água $\leq 0,5$ mg L ⁻¹	Solubilidade em água ≥ 2 mg L ⁻¹
	Ou
	$DT_{50\text{ solo}} \leq 1$ dia
	Ou
	$DT_{50\text{ solo}} \leq 2$ dias
	$K_{oc} \leq 500$

Tabela 4 – Critérios de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais por pesticidas dissolvidos em água.

Alto potencial de transporte dissolvido em água	Baixo potencial de transporte dissolvido em água
$DT_{50\text{ solo}} > 35$ dias $K_{oc} < 100000$ Solubilidade em água $\geq 1,0$ mg L ⁻¹	$K_{oc} \geq 100000$ Ou $DT_{50\text{ solo}} \leq 1$ dia $K_{oc} \leq 1000$
Ou $K_{oc} \leq 700$ $10 \geq$ Solubilidade em água ≤ 100 mg L ⁻¹	Ou $DT_{50\text{ solo}} < 35$ dias Solubilidade em água $< 0,5$ mg L ⁻¹

Os compostos não enquadrados em nenhum dos critérios são considerados como tendo potencial médio para contaminarem águas superficiais.

Tabela 5 – Produtos comerciais e respectivos ingredientes-ativos, usados no algodão, segundo levantamento feito em novembro de 2001.

nº	Nome comercial	Ingrediente-ativo
1	2,4 D FERSOL	2,4-D
2	ORTHENE	acefato
4	MOSPILAN, SAURUS	acetamiprido
5	TEMIK	aldicarbe
6	FASTAC	alfa-cipermetrina
7	GESAPRIM	atrazina
8	PRIORI	azoxistrobina
9	LASER	benfuracarbe
10	TURBO	beta-ciflutrina
11	BENDAZOL, DEROSAL	carbendazim
12	MARSHAL	carbosulfano
13	VITAVAX	carboxina
14	AURORA	carfentrazona-etílica
15	ATABRON 50CE	clorfluazurom
16	CLORPIRIFÓS	clorpirifós
17	BLADEX 500	cianazina
18	DECIS	deltametrina
19	POLO	diafentiurom
20	DIREX, DIURON	diurom
21	DISSULFAN, ENDOSULFAN	endossulfam
22	PIREPHOS CE	fentitrotiona, esfenvalerato
23	PODIUM S	fenoxaprope-P-etílico
24	HOKKO SUZU	acetato de fentina
25	BRESTANID	hidróxido de fentina
26	SUMISOYA	flumioxazina
27	TROP	glifosato
28	GAUCHO	imidacloprido
29	MATCH CE	lufenurom
30	FARO, MATAFÓS	metamidofós
31	LANNATE BR	metomil
32	DUAL GOLD	metolacloro
33	AZODRIN 400	monocrotofós
34	GRAMOCIL	paraquate, diurom
35	MENTOX	parationa-metílica
36	POLYTRIN	cipermetrina, profenofós
37	STAPLE 280CS	piritiobaque-sódico
38	PANTHER 120CE	quizalofope-P-tefurílico
39	FOLICUR	tebuconazole
40	NOMOLT 150	teflubenzurom
41	CALYPSO	tiacloprido
42	ACTARA, CRUISER	tiametoxam
43	CERCOBIN , SUPPORT	tiofanato metílico
44	THIRAM 480TS	tiram
45	DELTAPHOS	triazofós, deltametrina
46	ALSYSTIN	triflumurom
47	FURY	zeta-cipermetrina

4.3 Estudo de validação do método para análise de água em CLAE

4.3.1 Equipamentos:

Para identificação e quantificação dos pesticidas foi usado cromatógrafo líquido de alta eficiência, modelo Varian, acoplado a sistema de bombas quaternárias, modelo 240; injetor automático, modelo 410; detector UV com arranjos de diodos, modelo 330; coluna Omnispher C18 (250 mm X 4,6 mm), diâmetro interno 5 µm. O processamento de dados foi feito usando software Pro Star 5.5.

Sistema de extração e eluição a vácuo para cartuchos SPE J. T. Baker.

Bomba de vácuo ABM CE tipo MZ 2 C.

Evaporador rotatório Büch R – 134.

Deionizador de água Millipore Milli – DI.

Ultrapurificador de água Millipore Simplicity 185.

4.3.2 Reagentes e solventes

Cartucho para extração em fase sólida de polietileno empacotado com fase poliestirenodivinilbenzeno (SDVB – ENVI Chrom P - Supelco) – 200 mg.

Detergente Extran MA-01 (alcalino, Merck).

Metanol, acetonitrila (grau HPLC, J. T. Baker).

4.3.3 Padrões

Os padrões cromatográficos usados neste estudo, adquiridos das empresas Bayer, Du Pont Ag Enterprise e Syngenta, apresentando respectivamente os seguintes graus de pureza (%), foram: lufenuram e azoxistrobina (99,7), tiametoxam, teflubenzuram e carbofurano (99,5), diafentiurom (99,6), tiacloprido (99,1), imidacloprido, aldicarbe e carbendazim (98,5), diurom (97,5), acetamiprido (95), clorfluazurom (99,2), metomil (99,8), tiofanato metílico (96,3) e triflumuram (99,6). Terbutilazina padrão interno (98,5).

4.3.4 Limpeza da vidraria

A vidraria utilizada foi mantida em solução de EXTRAN MA 01 ALCALINO da Merck, por 24 horas, enxaguada com água de torneira, água destilada e com pequenas porções de acetona p.a. e secas em estufa à temperatura de 100°C, com exceção do material volumétrico.

4.3.5 Preparo das soluções de padrões

As soluções estoque dos padrões foram preparadas, a partir dos padrões cromatográficos, em acetonitrila na concentração de 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$. As soluções padrão de trabalho foram preparadas utilizando alíquotas apropriadas das soluções estoque e transferidas para frascos autosampler de 2 mL, completando o volume, com micropipetas volumétricas, com o mesmo solvente das soluções estoque. A alíquota utilizada variou em função da concentração de cada padrão.

4.3.6 Condições operacionais do cromatógrafo para determinação dos resíduos dos pesticidas selecionados em matriz de água

Para separação dos analitos, foram injetados 10 μL do extrato, à temperatura ambiente com vazão de 1 mL min^{-1} . O gradiente de eluição para as amostras de água foi ajustado até que houvesse completa separação, chegando-se à seguinte programação: iniciando com 18% de acetonitrila e 82% de água, passando para 40% de acetonitrila e 60% de água aos 6 minutos, 80% de acetonitrila e 20% de água aos 35 minutos, 90% e 10% aos 40 minutos, 100% de acetonitrila aos 45 minutos, permanecendo nessa condição até os 48 minutos, finalizando a eluição da amostra.

4.3.7 Método analítico

A otimização do procedimento da extração em fase sólida, foi adaptado com base nos métodos encontrados na literatura, para alguns dos pesticidas estudados (JUNKER-BUCHHEIT e WITZENBACHER, 1996; BASKARAN et al., 1997; Di CORCIA et al., 2000; VANDECASTEELE et al., 2000).

A extração foi efetuada usando um cartucho com 0,2 g da fase sólida, SDVB, previamente condicionado com 5 mL de metanol e 5 mL de água. A amostra de água (500 mL) foi transferida para o cartucho e, em seguida, deixou-se o mesmo secar por 30 minutos. A eluição foi feita com 3 porções de 5 mL da mistura metanol:acetonitrila (7:3 v/v), a uma vazão de 1 mL min^{-1} , sendo o eluato coletado em balão de fundo redondo. O extrato foi concentrado até a secura em evaporador rotatório sob temperatura de 45 °C. O resíduo do balão foi retomado com 1 mL de acetonitrila e transferido para o frasco de autosampler no qual adicionou-se 50 μL de solução de terbutilazina (100 $\mu\text{g L}^{-1}$), usado como padrão interno. A Figura 3 apresenta o esquema do método de extração.

Análises da amostra testemunha foram realizadas para assegurar a ausência de resíduos na água.

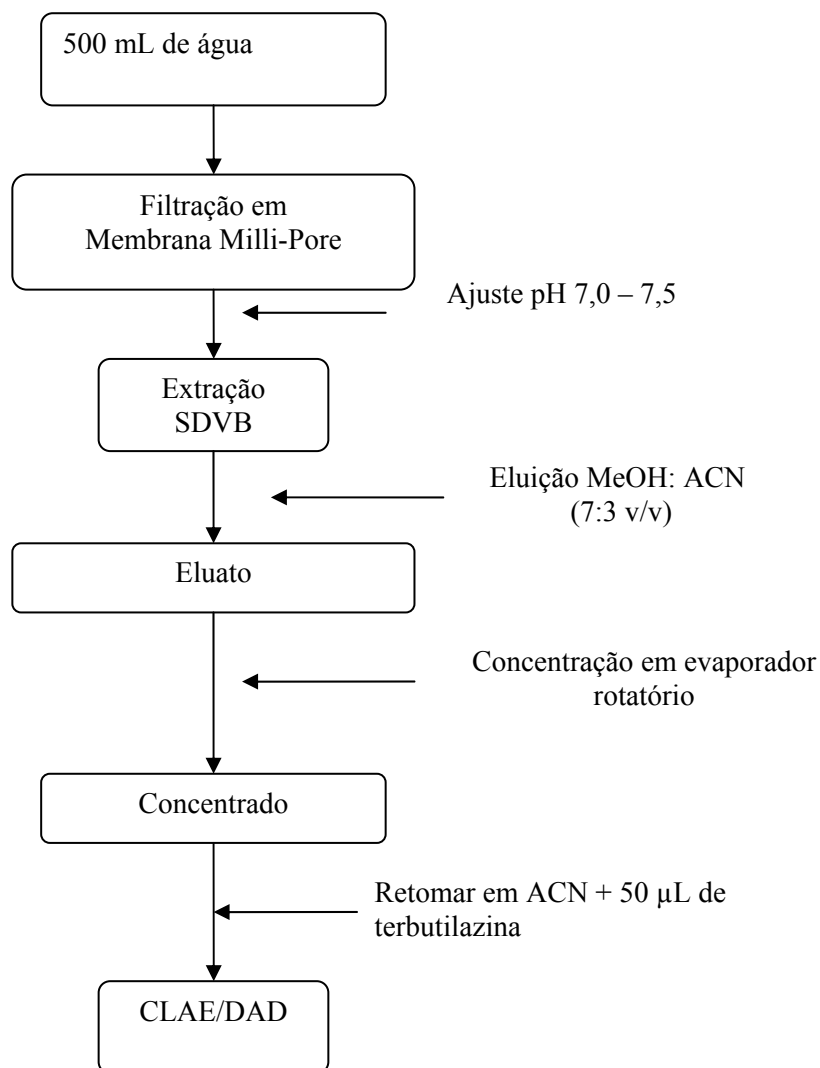


Figura 3 - Esquema do método de extração para os pesticidas estudados.

4.3.8 Fortificação das amostras de água

Para o processo de fortificação foram utilizados 500 mL de água deionizada, com valores de pH ajustados entre 7,0 e 7,5. Os níveis de fortificação foram: 0,4, 1,0, 2,0, 10 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ em seis repetições para cada nível.

As amostras de água foram fortificadas utilizando-se alíquotas das soluções estoques. O volume da alíquota utilizada variou em função da concentração de cada nível de fortificação.

4.3.9 Identificação e quantificação dos pesticidas

Os analitos foram identificados pelo seu tempo de retenção e sua identidade confirmada por comparação com os espectros UV de cada composto.

A quantificação dos pesticidas foi feita utilizando-se terbutilazina como padrão interno ($100 \mu\text{g L}^{-1}$).

4.3.10 Critérios de validação da metodologia

Os parâmetros de validação estudados foram: seletividade, linearidade e intervalo de trabalho, exatidão, precisão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

4.3.10.1 Seletividade

A seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir na sua determinação em uma amostra complexa. Neste estudo, a seletividade foi obtida comparando-se o cromatograma da amostra testemunha com o cromatograma do padrão, onde nenhum interferente deve eluir no tempo de retenção da substância de interesse, que deve estar bem separada dos demais componentes presentes na amostra.

4.3.10.2 Linearidade e Intervalo de trabalho

As faixas lineares de resposta do detector foram determinadas por injeção, em duas repetições, de soluções padrões utilizando cinco valores de concentração (0,2, 0,5, 1,0, 5,0 e $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$). Gráficos foram construídos relacionando-se os valores de concentração das soluções no eixo das abscissas com a resposta ou sinal do detector (expresso como área do pico cromatográfico) dos pesticidas estudados, no eixo das ordenadas.

O intervalo de trabalho de um método analítico corresponde à faixa entre o maior e o menor nível de concentração que possa ser determinado com precisão e exatidão, usando a linearidade do método. O limite inferior foi selecionado como um valor próximo ao limite de detecção do aparelho, por meio das curvas analíticas e o limite superior como um valor que incluísse as concentrações encontradas em amostras ambientais.

4.3.10.3 *Exatidão e Precisão*

A exatidão é definida como a concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo processo analítico.

O estudo da recuperação consiste na fortificação da amostra, ou seja, na adição de soluções com diferentes concentrações do analito de interesse seguida pela determinação da concentração do analito adicionado. Calcula-se a quantidade percentual recuperada pelo processo usando-se a expressão:

$$\text{Rec(\%)} = \frac{\text{valor obtido}}{\text{valor real}} * 100$$

A precisão avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas na mesma amostra. Foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV) e pelo intervalo de confiança da média (I), expresso pela fórmula:

$$I = \text{RM} \pm t s / n^{1/2}, \text{ onde:}$$

RM é a média das recuperações para cada nível de fortificação

t é o valor da distribuição de Student

s é o desvio padrão das medidas

n é o nº de repetições

Neste estudo foi utilizado $t = 2,571$ para cinco graus de liberdade ($n = 6$) e 95 % de confiança.

O coeficiente de variação é expresso pela fórmula:

$$\text{CV (\%)} = s \times 100 / \text{RM}, \text{ onde:}$$

s é o desvio padrão das medidas

RM é a média das recuperações para cada nível de fortificação

Em métodos de análise de traços são aceitos CV até 20 %, dependendo da complexidade da amostra (BRITO et al., 2003).

4.3.10.4 Limite de detecção (LD) do método

É o menor valor de concentração de um composto, em uma amostra analítica, que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. O limite de detecção para este estudo foi calculado como indicado por (BRITO et al, 2003), usando a seguinte fórmula:

$$LD = 3 \times s / S$$

Onde: s é o desvio padrão da resposta (das concentrações recuperadas)

S é o coeficiente angular do gráfico das concentrações determinadas em função das concentrações de fortificação.

4.3.10.5 Limite de quantificação (LQ) do método

É o menor valor de concentração de um composto, em uma amostra analítica, que pode ser quantificada, com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas. O limite de quantificação para este estudo foi considerado como o menor nível de fortificação em que foi obtida recuperação adequada.

4.3.11 Aplicação do método às amostras reais

4.3.11.1 Poços de monitoramento

Os poços de monitoramento foram instalados com o objetivo de coletar amostra de água do lençol freático. Foram instalados entre o corpo d'água e o final da área de plantio, alinhados perpendicularmente ao curso d'água. Em alguns casos foram instalados cinco pontos (áreas A e F), três pontos (B e D) e dois pontos (C e E), de acordo com a extensão da faixa de vegetação, abaixo da área de plantio e também a ocorrência de mudanças de tipos de solos. A Figura 4 mostra a instalação de um poço de monitoramento.

Para instalação dos poços foi aberto um furo no solo usando trado manual e/ou mecânico, dependendo da dificuldade da perfuração, até ultrapassar o nível d'água. Foi introduzido um tubo de PVC, fechado na extremidade inferior, com ranhuras nos últimos 60 cm para permitir a entrada de água. O espaço vazio ao redor do tubo foi preenchido com areia inerte (para servir de pré-filtro) até a altura de 60 cm e o restante foi completado com o próprio solo retirado na perfuração. Aproximadamente 30-40 cm do tubo ficava acima do solo. A extremidade do furo foi tapada com cimento para impedir infiltração lateral de água. A extremidade superior do cano foi fechada com uma tampa removível.

As amostras de água foram retiradas do poço por meio de um coletor de aço inox. Amostras correspondentes a três litros (quando disponível), foram coletadas mensalmente, em cada ponto, entre janeiro de 2002 e março de 2003, e transferidas para frasco de vidro âmbar, acondicionadas em caixas de isopor sob refrigeração e transportadas ao laboratório, para análise. Foram coletadas 284 amostras. A Figura 5 mostra a coleta de água do poço de monitoramento



Figura 4 - Instalação do poço de monitoramento.



Figura 5 – Coleta de água de lençol freático de poço de monitoramento.

4.3.11.2 *Poços tubulares*

As amostras foram coletadas diretamente na saída da bomba de cada poço, sendo bombeada água por 3 a 4 minutos e descartada; o volume seguinte foi colocado em três garrafas de vidro âmbar de 1 L, mantidas em caixas de isopor sob refrigeração e posteriormente em geladeira até a extração. Foram realizadas 4 etapas de coletas nos seguintes meses: abril, agosto e novembro de 2002 e fevereiro de 2003. Foram coletadas 28 amostras. A Figura 6 mostra um poço tubular de onde eram coletadas amostras.



Figura 6 – Poço tubular para coleta de água subterrânea.

4.3.11.3 Calhas

Foram instaladas para a coleta das amostras de água de escoamento superficial, ou seja, a água que esco superficialmente na lavoura durante eventos de chuva intensos.

Foram confeccionadas calhas de placas de zinco, dotadas de torneiras no fundo de modo a permitir o escoamento da água, que foram instaladas na parte final da vertente, seguindo a direção de alinhamento dos piezômetros (Figura 7). Após chuva intensa, a água retida na calha era transferida para frasco de vidro e colocada sob refrigeração. As amostras foram coletadas por evento, entre janeiro de 2002 e março de 2003. Foram coletadas 40 amostras.



Figura 7 – Calha para coleta de água de escoamento superficial.

4.3.11.4 *Coletores de água de chuva*

As amostras de água de chuva correspondem àquelas coletadas antes que a chuva atinja o solo (aproximadamente 1 m de altura) o que as difere das amostras de água de escoamento superficial. Os coletores de água de chuva consistiram de garrafas de vidro âmbar, adaptadas a funis de aço inox, colocados sobre suportes de madeira e instalados próximos à sede, ou seja, distantes, da área de plantio, para evitar contaminação durante a aplicação dos pesticidas (Figura 8). As amostras foram coletadas por evento de chuva. Foram coletadas 21 amostras.



Figura 8 - Coletor de água de chuva.

4.3.11.5 *Coleta periódica de água superficial*

Para coleta de amostras de água de córrego ou represa, utilizou-se garrafas de 1 litro de vidro âmbar que foram imersas no corpo d'água a uma profundidade de aproximadamente 30 cm (quando possível), seguindo a direção de alinhamento dos piezômetros (Figura 9). As amostras foram coletadas mensalmente, entre janeiro de 2002 e março de 2003 e acondicionados em caixas de isopor sob refrigeração. Foram coletadas 151 amostras.



Figura 9 – Coleta de água superficial.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Pesticidas selecionados

A primeira etapa de um estudo sobre contaminação aquática por pesticidas deve contemplar a realização de um levantamento sobre o uso de pesticidas na região de estudo, as características ambientais e as propriedades físico-químicas dos princípios ativos usados que permitam selecionar os pesticidas que apresentam potencial para contaminar os ambientes aquáticos.

A Tabela 6 reúne as propriedades físico-químicas, categoria de uso, classes químicas e os índices GUS, LIX e classificação segundo GOSS dos pesticidas utilizados nas lavouras de algodão. A classificação dos pesticidas de acordo com o potencial de contaminação de águas subterrâneas e superficiais depende da interpretação de suas propriedades físico-químicas. Apesar da lacuna existente na literatura (falta de dados das propriedades físico-químicas: meia-vida e K_{oc}) foi possível calcular os índices de GUS e LIX para a maioria dos pesticidas, sendo que alguns desses valores são encontrados na literatura.

Os valores de GUS, LIX e os critérios de GOSS servem como ferramentas auxiliares para seleção de pesticidas a serem priorizados nas atividades de monitoramento ambiental, permitindo a identificação do provável compartimento em que o pesticida deve ser monitorado.

Deve-se ressaltar, entretanto, que a ocorrência de pesticidas em águas subterrâneas e superficiais não pode ser explicada somente pelo comportamento do pesticida no ambiente. Outros parâmetros precisam ser considerados, tais como: condições de manejo, dose aplicada, índice pluviométrico, características do solo e temperatura.

Segundo os índices de GUS e LIX, dentre os pesticidas utilizados nas áreas monitoradas, os que apresentam maior potencial de contaminação de águas subterrâneas são: 2,4 D, azoxistrobina, carbendazim, diurom, metamidofós, metolacoloro, metomil, monocrotofós, tiametoxam, aldicarbe, atrazina, imidacloprido, carbofurano e cianazina.

Apesar de não ser classificado como contaminante, de acordo com os critérios mencionados acima, o acetamiprido apresenta alta solubilidade em água, baixo coeficiente de sorção à matéria orgânica e tempo de meia-vida pequeno no solo; assim, quando o solo apresenta alta permeabilidade e, se houver ocorrência de chuvas intensas logo após a aplicação do produto, o mesmo pode ser rapidamente lixiviado e contaminar águas subterrâneas.

De acordo com os critérios de GOSS, os pesticidas que apresentam maior potencial de contaminação de águas superficiais são classificados em dois grupos: os que podem ser transportados dissolvidos em água e os que são transportados associados ao sedimento em suspensão.

As informações disponibilizadas na Tabela 6 demonstram que grande número de pesticidas, entre os aplicados na região, apresenta potencial de ser transportado dissolvido em água: azoxistrobina, atrazina, carbendazim, carbofurano, cianazina, diurom, glifosato, imidacloprido, metolacoloro, metomil, tiram e triazofós.

Dentre aqueles com alto potencial de transporte associado ao sedimento destacam-se: teflubenzurom, lufenurom, clorfluazurom e o tiofanato metílico por apresentarem elevado K_{oc} .

Os pesticidas selecionados para serem analisados pertencem às diferentes classes químicas: benzimidazol, carbamatos, estrobilurinas, neonicotinóides e derivados de

uréia. As estruturas químicas dos compostos selecionados estão apresentadas nas Figuras 10 a 14.

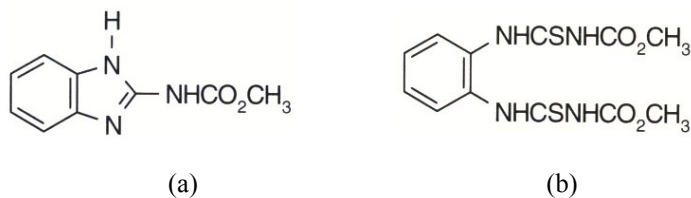


Figura 10 - Estruturas químicas dos benzimidazóis: (a) carbendazim, (b) tiofanato metílico.

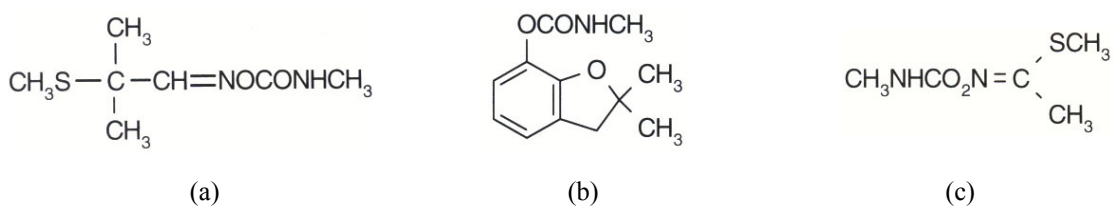


Figura 11 - Estruturas químicas dos carbamatos: (a) aldicarbe, (b) carbofurano e (c) metomil.

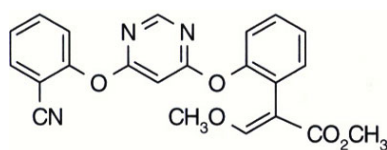


Figura 12 - Estrutura química da estrobilurina: azoxistrobina.

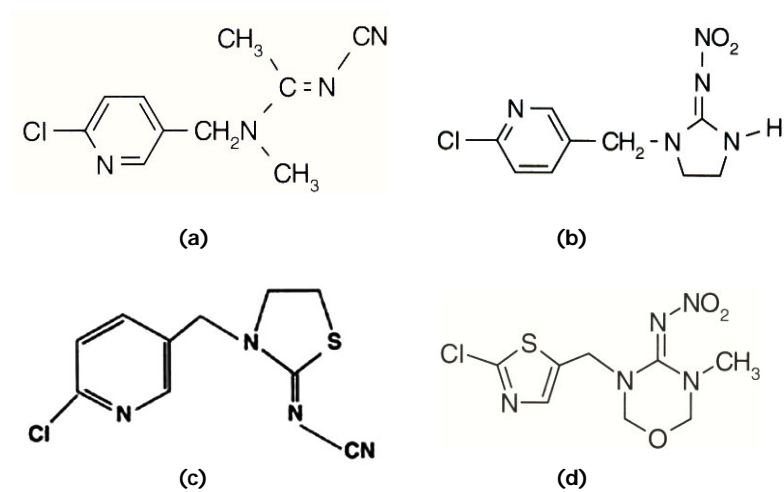


Figura 13 - Estruturas químicas dos neonicotinóides: (a) acetamiprido, (b) imidacloprido, (c) tiacloprido e (d) tiametoxam.

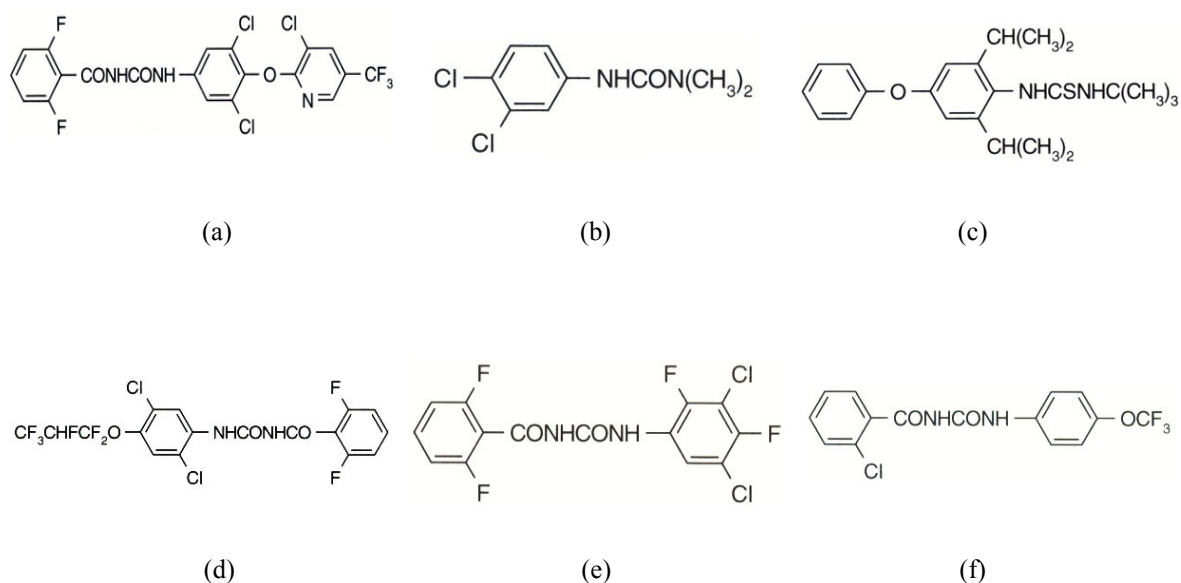


Figura 14 - Estruturas químicas dos derivados da uréia: (a) clorfluazurom, (b) diurom, (c) diafentiurom, (d) lufenurom, (e) teflubenzurom e (f) triflumurom.

Para os pesticidas tiacloprido, triflumurom e diafentiurom não foram encontrados dados suficientes de suas propriedades físico-químicas na literatura consultada, o que impossibilitou classificá-los como contaminantes ou não do ambiente aquático. Contudo, foram incluídos na lista de pesticidas selecionados por apresentarem a mesma classe química de outros pesticidas estudados (derivados de uréia e neonicotinóide), sendo que, o triflumurom e o diafentiurom são aplicados com frequência nas áreas monitoradas.

Apesar de apresentarem alto risco de contaminação, alguns pesticidas, por exemplo, 2,4-D, não foram selecionados para serem analisados porque as diferentes classes químicas dos pesticidas utilizados na cultura do algodão impossibilitam a execução de um único método de análise, pois para a extração de compostos de diferentes polaridades seriam necessárias mais de uma etapa de extração (AMARANTE JR. et al., 2003).

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas, categoria de uso, classe química, índices de GUS, LIX e GOSS dos pesticidas utilizados na cultura do algodão.

Pesticidas	Cat. de uso	Classe Química	Sol. água (mg L ⁻¹)	DT ₅₀ solo (dias)	Koc (mL/g)	PV (mm Hg)	DT ₅₀ hidrólise (dias)	Índices		GOSS	
								GUS	LIX	Dissolvido em água	Associado sedimento
2,4 D	herbicida	Ác. Fenoxi carboxílico	8,0 x 10 ⁵	10	20	0,0	7	2,70	0,25	médio	baixo
acefato	inseticida	Organofosforado	8,2 x 10 ⁵	3	5000	1,5 x 10 ⁻⁹	-	1,06	0,00	médio	baixo
acetamiprido*	inseticida	Neonicotinóide	4,2 x 10 ³	2	20	< 7,6 x 10 ⁻⁹	-	0,81	0,00	médio	baixo
alfa cipermetrina	inseticida	Pirtróide	4,0 x 10 ⁻³	30	100000	1,4 x 10 ⁻⁹	2 (pH 9)	- 1,47	0,00	baixo	alto
azoxistrobina*	fungicida	Estrobilurinas	6,0	56	200	8,4 x 10 ⁻¹³	-	2,97	0,08	alto	médio
beta ciflutrina	inseticida	Piretróide	2,0 x 10 ⁻³	30	100000	1,6 x 10 ⁻⁸	-	- 1,47	0,00	baixo	alto
carbendazim*	fungicida	Benzimidazol	8,0	120	400	4,9 x 10 ⁻¹⁰	-	2,91	0,10	alto	médio
carbosulfano	inseticida	Carbamato	3,0 x 10 ⁻¹	3	5200	-	289 (pH 6.2)	0,14	0,00	baixo	médio
clorpirifós	inseticida	Organofosforado	4,0 x 10 ⁻¹	30	6070	1,7 x 10 ⁻⁵	29 (pH 7)	0,32	0,00	baixo	médio
diafentiurom*	inseticida	Uréia	6,0 x 10 ⁻²	-	-	-	-	-	-	-	-
diurom*	herbicida	Uréia	4,2 x 10 ¹	90	480	6,9 x 10 ⁻⁸	-	2,58	0,02	alto	médio
endosulfam	inseticida	Organoclorado	3,2 x 10 ⁻¹	50	12400	1,7 x 10 ⁻⁷	-	- 0,15	0,00	médio	alto
fenitrotiona	inseticida	Organofosforado	3,0 x 10 ¹	4	2000	1,0 x 10 ⁻⁶	87 (pH 7)	- 0,50	0,00	médio	médio
glifosato	herbicida	Glicina	9,0 x 10 ⁵	47	24000	0,0	-	- 0,64	0,00	alto	alto
lufenurom*	inseticida	Uréia	6,0 x 10 ⁻²	20	3300	-	-	0,62	0,00	baixo	médio
metamidofós	inseticida	Organofosforado	1,0 x 10 ⁶	6	5	8,0 x 10 ⁻⁴	28 (pH 7)	2,57	0,56	médio	baixo
metolacoloro	herbicida	Acetanilida	5,3 x 10 ²	90	200	3,1 x 10 ⁻⁵	> 200 (pH 6)	3,32	0,21	alto	médio
metomil*	inseticida	Carbamato	5,8 x 10 ⁴	30	72	5,0 x 10 ⁻⁵	35 (pH 9)	3,16	0,19	alto	baixo
Monocrotofós	inseticida	Organofosforado	1,0 x 10 ⁶	30	1	7,0 x 10 ⁻⁵	66 (pH 7)	5,91	0,98	médio	baixo
Paraquate	herbicida	Bipiridilio	6,2 x 10 ⁵	1000	1000000	0	30	- 6,00	0,00	baixo	alto
parationa metílica	inseticida	Organofosforado	5,5 x 10 ¹	10	240	8,9 x 10 ⁻⁶	1 – 10	0,20	0,00	médio	médio

- dados não encontrados na literatura; * pesticidas selecionados.

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas, categoria de uso, classe química, índices de GUS, LIX e GOSS dos pesticidas utilizados na cultura do algodão (Cont.).

Pesticidas	Cat. de uso	Classe Química	Sol. água (mg L ⁻¹)	DT ₅₀ solo (dias)	Koc (mL/g)	PV (mm Hg)	DT ₅₀ hidrólise (dias)	Índices			
								GUS	LIX	Dissolvido em água	GOSS Associado sedimento
zeta cipermetrina	inseticida	Piretróide	4,0 x 10 ⁻³	30	100000	1,4 x 10 ⁻⁹	2 (pH 9)	- 1,47	0,00	baixo	alto
<i>aldicarbe</i> *	inseticida	Carbamato	6,0 x 10 ³	30	30	3,0 x 10 ⁻⁵	10	3,73	0,50	médio	baixo
<i>atrazina</i>	herbicida	Triazina	33	60	100	2,9 x 10 ⁻⁷	105 - 200	3,56	0,31	alto	médio
clorfluazurom*	herbicida	Uréia	1,0 x 10 ⁻²	42	7500	-	-	0,20	0,00	médio	alto
<i>imidacloprido</i> *	inseticida	Neonicotinóide	5,1 x 10 ²	47,8	248	6,84 x 10 ⁻¹²	31 (pH 5)	3,66	0,40	alto	médio
tiacloprido*	inseticida	Neonicotinóide	185	21	-	-	-	-	-	-	-
tiofanato metílico*	inseticida	Benzimidazol	3,5	10	1830	1,0 x 10 ⁻⁷	-	1,49	0,00	médio	alto
triflumuro*	fungicida	Uréia	2,5 x 10 ⁻²	46	-	-	-	-	-	-	-
<i>carbofurano</i> *	inseticida	Carbamato	3,5 x 10 ²	50	22	6,0 x 10 ⁻⁶	4830 (pH 6)	4,52	0,74	alto	médio
Benfuracarbe	inseticida	Carbamato	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carboxina	fungicida	Anilida	1,7 x 10 ²	3	260	1,87 x 10 ⁻⁷	7	-	-	médio	baixo
carfentrazona etilica	herbicida	Ariltriazolinonas	22	5	-	1,2 x 10 ⁻⁷	8,6 (pH 7)	-	-	-	-
Cianazina	herbicida	Triazina	1,71 x 10 ²	98	190	1,50 x 10 ⁻⁹	-	3,43	0,50	alto	médio
Deltametrina	inseticida	Piretróide	2,0 x 10 ⁻³	14	< 23	1,50 x 10 ⁻¹¹	2,5 (pH 9)	-	-	baixo	médio
Esfenvalerato	inseticida	Piretróide	< 0,3	90	5300	5,03 x 10 ⁻⁷	21	0,54	0,00	médio	alto
fenoxapropo-P- etilico	herbicida	Ac. Fenoxi carboxílico	-	-	-	-	-	-	-	-	-
acetato de fentina	fungicida	Acetato de estanho	28	-	-	1,33 x 10 ⁻⁶	-	-	-	-	-
hidróxido de fentina	fungicida	Hidróxido de estanho	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Flumioxazina	herbicida	Ftalimida	1,8 x 10 ⁵	14,7	-	-	-	-	-	-	-

- dados não encontrados na literatura; * pesticidas selecionados.

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas, categoria de uso, classe química, índices de GUS, LIX e GOSS dos pesticidas utilizados na cultura do algodão (Cont.).

Pesticidas	Cat. de uso	Classe Química	Sol. água (mg L ⁻¹)	DT ₅₀ solo (dias)	Koc (mL/g)	PV (mm Hg)	DT ₅₀ hidrólise (dias)	Índices			
								GUS	LIX	Dissolvido em água	GOSS Associado sedimento
Flumioxazina	herbicida	Ftalimida	1,8 x 10 ⁵	14,7	-	-	-	-	-	-	-
glufosinato-sal de amônio	reg.crescimento	Anilina substituída	1,37 x 10 ⁶	7	100	0	-	1,69	0,00	médio	baixo
Tiram	fungicida	Carbamato	30	15	670	1,0 x 10 ⁻⁵	-	1,38	0,00	alto	baixo
quizalofope-P-tefulírico	herbicida	Arilfenoxi propionato	0,4	60	510	8,25 x 10 ⁻¹¹	-	2,30	0,01	médio	alto
Tebuconazole	fungicida	Triazol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profenofós	inseticida	Organofosforado	28	8	2000	9,0 x 10 ⁻⁷	-	0,63	0,00	médio	médio
teflubenzurom*	inseticida	Uréia	1,9 x 10 ⁻²	84	1240	-	-	1,74	0,00	médio	alto
<i>tiametoxam</i> *	inseticida	Neonicotinóide	4,1 x 10 ³	28	10	-	-	4,43	0,78	médio	baixo
Triazofós	inseticida	Organofosforado	4,0 x 10 ¹	-	318	-	-	-	-	alto	médio
Tebuconazole	Fungicida	Triazol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
quizalofope-P-tefulírico	herbicida	Arilfenoxi propionato	0,4	60	510	8,25 x 10 ⁻¹¹	-	2,30	0,01	médio	alto
glufosinato-sal de amônio	reg.crescimento	Anilina substituída	1,37 x 10 ⁶	7	100	0	-	1,69	0,00	médio	baixo
Tiram	fungicida	Carbamato	30	15	670	1,0 x 10 ⁻⁵	-	1,38	0,00	alto	baixo

- dados não encontrados na literatura; * pesticidas selecionados.

5.2 Método de análise para os pesticidas selecionados

A etapa inicial da análise consistiu na otimização das condições cromatográficas para determinação dos resíduos de pesticidas selecionados. O estabelecimento das condições iniciais de análise foi feito utilizando soluções padrão dos pesticidas.

As condições operacionais que proporcionaram uma separação adequada dos compostos de interesse são descritas no item 3.3.6. A Figura 15 mostra o cromatograma da mistura de padrões dos pesticidas, obtido com as condições cromatográficas estabelecidas demonstrando a separação dos pesticidas, com boa resolução.

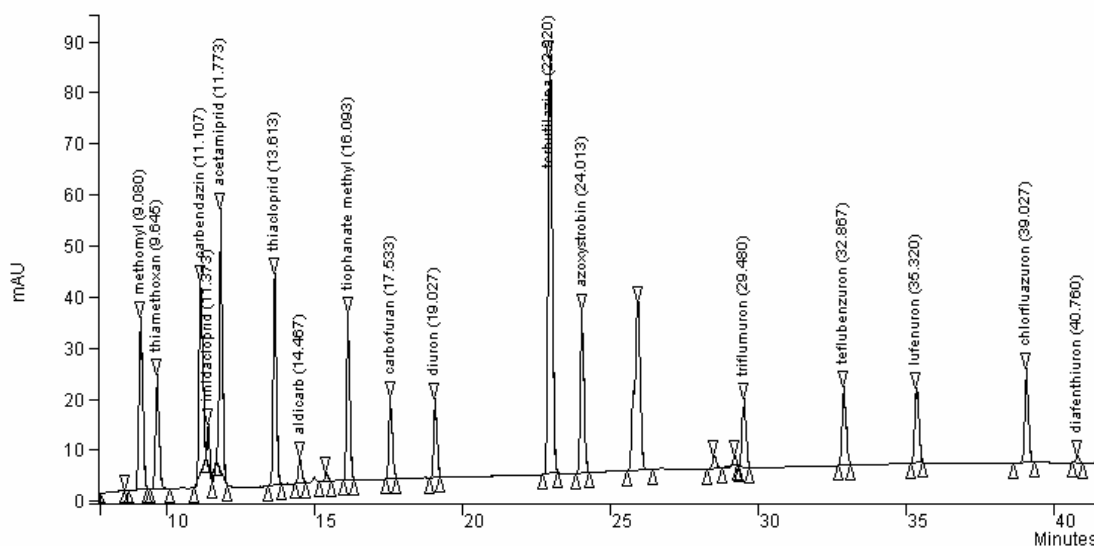


Figura 15 - Cromatograma da solução padrão dos pesticidas selecionados ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$), obtido por CLAE/DAD nas condições descritas no item 3.3.6.

O tipo de adsorvente e a polaridade do solvente de extração são fatores importantes na eficiência da extração do pesticida e obtenção do extrato final com poucos interferentes.

A fase SDVB foi escolhida, com base na literatura, porque aumenta a retenção de compostos polares e minimiza a perda quando comparada à C_{18} e outros materiais (PICHON et al., 1998; MILLS, 1998; SABIK et al., 2000; MORRICA et al., 2005).

Vários sistemas de solvente foram testados para a eluição dos pesticidas retidos no sorvente para atingir a polaridade mais adequada. A mistura metanol: acetonitrila (7:3 v/v) foi considerada a melhor para a extração dos pesticidas porque foram obtidos cromatogramas com uma excelente linha de base, menor quantidade de picos interferentes e boa extração das moléculas de interesse.

O pH das amostras foi ajustado entre 7,0 e 7,5 para uma melhor extração do carbendazim. O pKa do carbendazim é 4,2, portanto, próximo ao pH das amostras estudadas. Neste valor de pH, a molécula encontra-se ionizada e dissolvida em água. Logo, não ficaria retida na fase adsorvente, impossibilitando sua extração.

Métodos multirresíduos para um grande número de pesticidas, utilizando técnicas mais sensíveis que a utilizada neste trabalho, têm sido publicados (VEGA et al., 2005; SECCIA et al., 2005; FRENICH et al., 2000; GIL GARCIA et al., 2006). Contudo, não há na literatura um método que reúna os 16 pesticidas estudados e que são frequentemente utilizados na cultura do algodão, em ambientes tropicais. Assim, o método avaliado torna-se importante na obtenção de informações sobre os pesticidas que devem ter seu uso restringido ou modificado, traçando um perfil para avaliar como o uso dessas moléculas pode afetar o ambiente aquático da região estudada.

5.3 Parâmetros de validação

Os parâmetros analíticos normalmente utilizados para validação de métodos de separação são: seletividade, linearidade e intervalo de trabalho, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação.

5.3.1 Seletividade

A capacidade de um método em avaliar inequivocamente o analito na presença de componentes que possam estar presentes na matriz de interesse é chamada de seletividade. A seletividade garante que o pico cromatográfico seja exclusivamente do composto de interesse. Para testar a seletividade do método, foram analisados extratos da amostra testemunha e o padrão (Figura 16). No extrato da amostra testemunha não foram observados picos de compostos endógenos da matriz no tempo de retenção dos pesticidas.

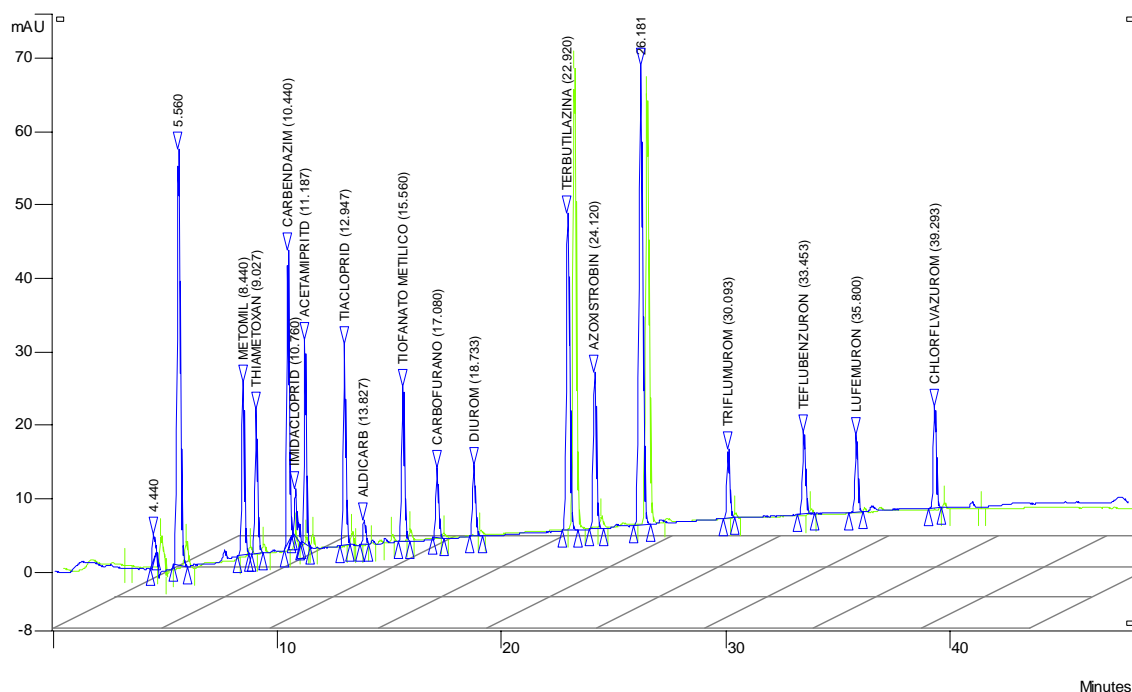


Figura 16 – Cromatogramas, obtidos por CLAE/DAD, da solução padrão dos pesticidas selecionados ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$) e da amostra testemunha, nas condições descritas no item 3.3.6.

5.3.2 *Linearidade e intervalo de trabalho*

A linearidade refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, enquadrados em faixa analítica especificada. A linearidade é demonstrada pelo coeficiente de correlação (r) do gráfico analítico, considerando-se satisfatória a linearidade do gráfico que apresente coeficiente de correlação da reta estatisticamente igual a 1.

A determinação quantitativa empregando técnicas cromatográficas implica a determinação da linearidade da resposta do equipamento, ou seja, o intervalo de concentração do composto a ser analisado, para o qual a resposta do detector é diretamente proporcional.

Na Tabela 7 são apresentados o intervalo de trabalho, as equações de regressão linear e os coeficientes de correlação (r) determinados a partir das curvas de calibração para os pesticidas estudados.

O intervalo de trabalho selecionado para esse estudo foi de $0,2 - 10 \mu\text{g mL}^{-1}$, correspondendo a $0,4$ a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ nas amostras. O limite inferior corresponde a um valor próximo ao limite de detecção do equipamento e o valor superior foi escolhido de forma que o intervalo de trabalho do método incluísse as concentrações encontradas em amostras ambientais. O LD do equipamento foi calculado pelo método visual com base nas curvas analíticas, sendo $1,0 \text{ ng}$ para o imidacloprido, aldicarbe, lufenurom, clorfluazurom e diafentiurom e $0,5 \text{ ng}$ para os demais pesticidas.

Os resultados obtidos demonstram que, para o intervalo de trabalho escolhido, houve uma excelente relação linear para todos os pesticidas, considerando que todos os coeficientes de correlação possuem valores próximo a 1 (BRITO et al, 2003; RIBANI et al, 2004).

Tabela 7 – Intervalo de trabalho estudado, equações de regressão linear e coeficientes de correlação das curvas de calibração obtidas para os pesticidas estudados.

Pesticidas	Intervalo de trabalho ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Equações	Coefficiente de correlação
Metomil	0,23 – 11,30	$y = 0,3639x - 0,007592$	0,9980
Tiametoxam	0,20 – 9,95	$y = 0,3392x - 0,007407$	0,9980
Carbendazim	0,20 – 10,15	$y = 0,33883x - 0,015346$	0,9998
Imidacloprido	0,20 – 9,90	$y = 0,1077x + 0,01078$	0,9991
Acetamiprido	0,20 – 9,12	$y = 0,6248x - 0,007353$	0,9983
Tiacloprido	0,20 – 9,80	$y = 0,4538x - 0,02501$	0,9968
Aldicarbe	0,20 – 9,10	$y = 0,06035x - 0,002472$	0,9964
tiofanato metilico	0,19 – 9,60	$y = 0,8726x - 0,1485$	0,9450
Carbofurano	0,22 – 11,04	$y = 0,079153x - 0,0006248$	0,9999
Diurom	0,21 – 10,57	$y = 0,016678x - 0,0012366$	0,9999
Azoxistrobina	0,21 – 10,50	$y = 0,4756x - 0,005099$	0,9983
Triflumurom	0,20 – 10,20	$y = 0,2310x - 0,001835$	0,9987
Teflubenzurom	0,20 – 10,20	$y = 0,3132x - 0,005857$	0,9982
Lufenurom	0,21 – 10,40	$y = 0,2684x - 0,008760$	0,9960
Clorfluazurom	0,21 – 10,50	$y = 0,3208x - 0,009130$	0,9962
Diafentiurom	0,20 – 10,10	$y = 0,1962x - 0,007964$	0,9943

5.3.3 Avaliação da exatidão e da precisão pelo estudo das recuperações individuais e da regressão linear

O cálculo da recuperação das amostras fortificadas pode ser realizado com as recuperações individuais para cada nível de fortificação do analito e pela regressão linear das amostras fortificadas.

O ensaio de recuperação constitui-se no método mais utilizado para validação de processos analíticos. A recuperação reflete a quantidade de determinado analito, recuperada no processo, em relação à quantidade adicionada presente na amostra.

A exatidão foi determinada como recuperação média (RM) e a precisão (repetibilidade) foi avaliada através do coeficiente de variação (CV) dos resultados de recuperação obtidos ($n = 6$).

Para análise de resíduos de pesticidas, consideram-se aceitáveis recuperações entre 70 e 120% e coeficientes de variação de até 20% (BRITO et al., 2003; RIBANI et al, 2004). Os valores de recuperação obtidos para os pesticidas são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados de recuperação para os pesticidas nos níveis de fortificação estudados (recuperação média, coeficiente de variação e intervalo de confiança, n = 6).

Pesticidas	Nível ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RM (%)	CV (%)	Intervalo de confiança
Metomil	0,45	109	5	109 \pm 6
	1,13	73	11	73 \pm 8
	2,26	81	8	81 \pm 6
	11,30	83	2	83 \pm 1
	22,60	82	7	82 \pm 7
Tiametoxam	0,40	114	6	114 \pm 6
	1,00	73	16	72 \pm 13
	1,99	83	10	83 \pm 8
	9,96	91	2	91 \pm 2
	19,92	96	5	96 \pm 5
Carbendazim	0,41	112	8	112 \pm 8
	1,02	109	3	109 \pm 3
	2,04	97	11	97 \pm 12
	10,20	93	11	93 \pm 12
	20,30	92	7	92 \pm 7
Imidacloprido	----	-----	-----	---
	----	-----	-----	-----
	1,98	80	14	80 \pm 12
	9,90	83	6	83 \pm 5
Acetamiprido	19,80	84	5	84 \pm 4
	0,40	93	5	93 \pm 5
	1,00	90	8	90 \pm 7
	2,01	84	7	84 \pm 6
	10,04	90	2	90 \pm 2
	18,24	105	5	105 \pm 5

Tabela 8 - Resultados de recuperação para os pesticidas nos níveis de fortificação estudados (recuperação média, coeficiente de variação e intervalo de confiança, n = 6) (Cont.).

Pesticidas	Nível ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RM (%)	CV (%)	Intervalo de confiança
Tiacloprido	1,96	93	7	93 \pm 7
	9,80	90	2	90 \pm 2
	19,60	88	5	88 \pm 4
Aldicarbe	1,01	91	8	91 \pm 7
	2,02	102	7	102 \pm 7
	10,10	88	4	88 \pm 3
	20,20	73	4	73 \pm 3
Carbofurano	0,44	106	6	106 \pm 6
	1,10	91	9	91 \pm 8
	2,20	78	13	78 \pm 11
	11,00	92	6	92 \pm 6
	22,08	84	14	84 \pm 13
Diurom	0,42	102	5	102 \pm 5
	1,06	91	7	91 \pm 6
	2,12	100	9	100 \pm 9
	10,60	97	8	97 \pm 8
	21,12	94	9	94 \pm 8
Azoxistrobina	0,42	110	5	110 \pm 5
	1,05	89	4	89 \pm 4
	2,10	84	5	84 \pm 4
	10,50	87	3	87 \pm 2
	21,00	89	3	89 \pm 3
Triflumurom	0,41	108	6	108 \pm 6
	1,02	103	10	103 \pm 10
	2,04	79	7	79 \pm 5
	10,20	85	3	85 \pm 2
	20,40	77	8	77 \pm 6

Tabela 8 - Resultados de recuperação para os pesticidas nos níveis de fortificação estudados (recuperação média, coeficiente de variação e intervalo de confiança, n = 6) (Cont.).

Pesticidas	Nível ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RM (%)	CV (%)	Intervalo de confiança
Teflubenzurom	0,41	114	3	114 \pm 3
	1,02	93	7	93 \pm 7
	2,04	81	7	81 \pm 6
	10,20	85	3	85 \pm 3
	20,40	78	5	78 \pm 4

Valores de recuperação entre 70 e 120 % foram verificados para todos os pesticidas, exceto para os mais apolares.

Dentre os pesticidas analisados, metomil, tiametoxam, acetamiprido, azoxistrobina, triflumurom, teflubenzurom, carbofurano, carbendazim e diurom apresentaram recuperações entre 73 e 114% e coeficientes de variação entre 2 e 16% em todos os níveis. Portanto, o método proposto é adequado para a análise desses pesticidas.

Não foi possível a quantificação do imidacloprido nos dois níveis inferiores (0,40 e 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$), devido à baixa resposta do detector para este pesticida, porém, nos outros três níveis os valores de recuperação situaram-se em torno de 80% e CV entre 5 e 14%. O aldicarbe e o tiacloprido apresentaram recuperações acima de 120 % nos níveis inferiores devido a dificuldade de integração dos picos em níveis de concentração menores. Contudo, nos outros níveis (2,0, 10,0 e 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) apresentaram recuperações e coeficiente de variação aceitáveis. Assim os limites de detecção para estes pesticidas são 0,33 e 0,38 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

O intervalo de confiança é uma faixa de valores no qual existe uma determinada probabilidade de se encontrar certo valor de uma variável. O intervalo de confiança é uma estimativa da incerteza experimental, por exemplo, para o metomil no nível 22,60 $\mu\text{g L}^{-1}$, temos 95% de chance de que o valor exato da recuperação esteja entre 76 e 88 %, ou seja, dentro dos limites aceitáveis para análise de resíduos de pesticidas.

A exatidão também foi avaliada pelo estudo da regressão linear das concentrações determinadas nas amostras em função das concentrações de fortificação. As curvas construídas estão apresentadas na Figura 17. As curvas apresentaram excelentes coeficientes de correlação e estão de acordo com a literatura (BRITO et al., 2003; RIBANI et al, 2004).

No estudo da regressão linear os parâmetros mais importantes são os coeficientes linear e angular da reta. Considerando que se quer comprovar que são obtidas recuperações numericamente iguais às concentrações de fortificação, o coeficiente linear deve ser mais próximo de zero e o angular mais próximo de um. A Tabela 9 apresenta as equações das regressões lineares da relação entre a concentração recuperada e a concentração de fortificação. Os pesticidas analisados apresentaram coeficientes angulares próximos à unidade e lineares próximos à zero.

Não foram construídos gráficos para os pesticidas tianfanato metílico, lufenurum, clorfluazurom e diafentiurom, uma vez que os resultados obtidos não atenderam o critério de exatidão (valores de recuperação não situados entre 70 e 120 %).

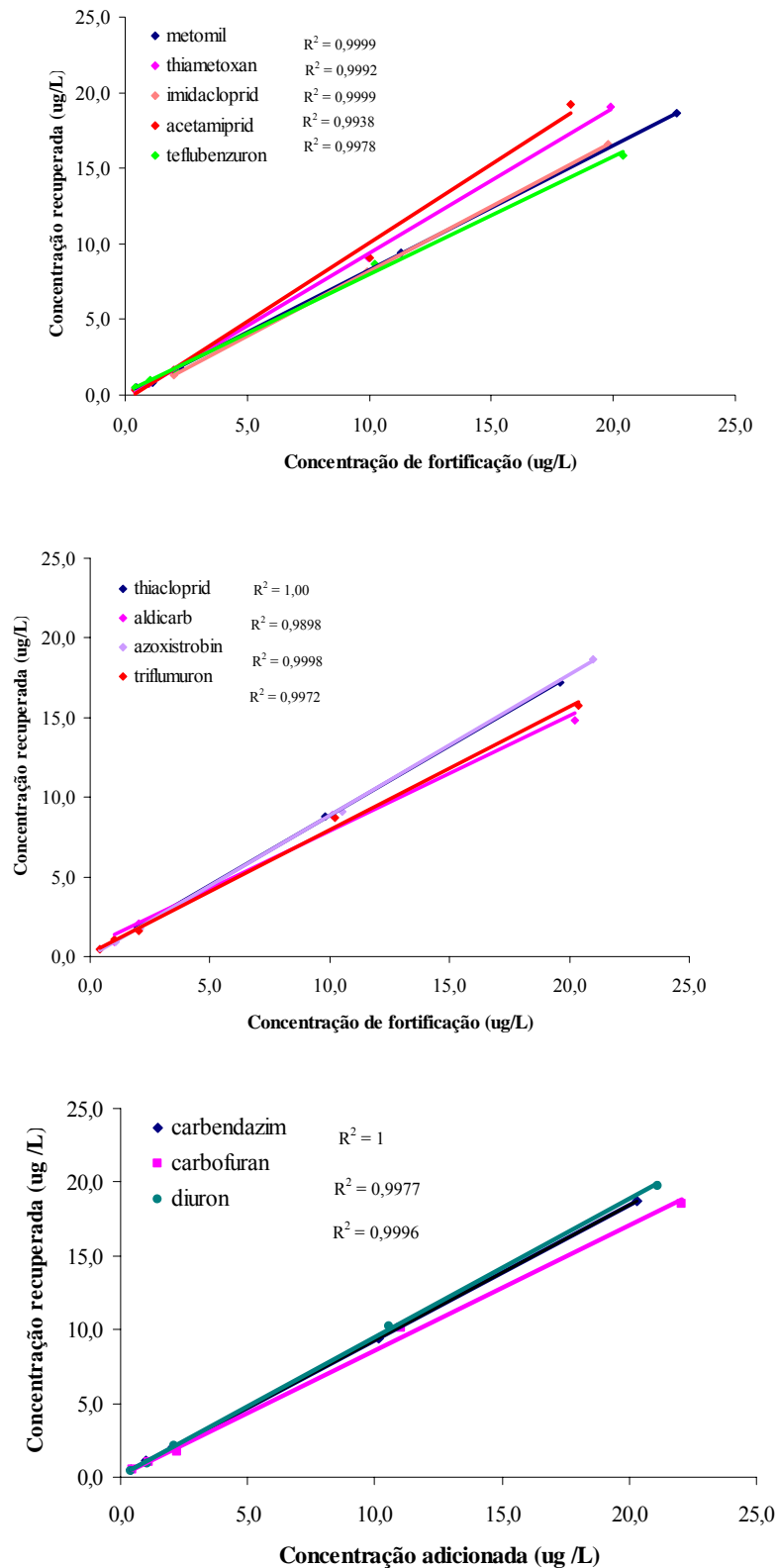


Figura 17 – Avaliação da exatidão pelo estudo da regressão linear dos pesticidas estudados.

Tabela 9 - Equações das regressões lineares para a relação entre as concentrações de fortificação e as adicionadas.

Pesticidas	Equação
metomil	$y = 0,8248x + 0,0048$
tiametoxam	$y = 0,9588x - 0,177$
carbendazim	$y = 0,9155x + 0,133$
imidacloprido	$y = 0,8548x - 0,3331$
acetamiprido	$y = 1,0424x - 0,3636$
tiacloprido	$y = 0,8719x + 0,1552$
aldicarbe	$y = 0,7245x + 0,6385$
carbofuram	$y = 0,8451x + 0,1306$
diurom	$y = 0,9374x + 0,0918$
azoxistrobina	$y = 0,8847x - 0,0274$
triflumurom	$y = 0,7723x + 0,2482$
teflubenzurom	$y = 0,7771x + 0,218$

5.3.4 Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)

Para nove dentre os pesticidas analisados, os limites de detecção encontram-se dentro do limite estabelecido pela legislação internacional ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) para água potável.

A legislação brasileira (Portaria MS nº 518/2004) não estabelece limites para a grande maioria dos pesticidas registrados no Brasil, entre eles os mais utilizados na cultura do algodão (por exemplo, neonicotinóides e derivados de uréia); dessa forma, a metodologia utilizada pode fornecer resultados que poderão contribuir para a necessidade de inclusão destes princípios ativos em programas de monitoramento ambiental e também, numa outra etapa, na legislação brasileira.

Os limites de detecção para os pesticidas imidacloprido, tiacloprido e aldicarbe encontram-se acima de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Parreira et al. (2001) obtiveram resultado semelhante ($0,30 \mu\text{g L}^{-1}$) para o aldicarbe, utilizando C_{18} para extração em fase sólida e CLAE/UV.

Ying e Kookana (2004) determinaram imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam em água (50 mL), usando C_{18} para extração em fase sólida e CLAE/DAD e obtiveram

os seguintes valores de LQ: 2,0; 2,0 e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os resultados obtidos pelo método proposto foram similares.

O limite de quantificação para os pesticidas foi considerado o menor nível de fortificação em que houve recuperação adequada. Para o imidacloprido e o tiacloprido, não foi possível a quantificação nos dois menores níveis de fortificação, portanto, o LQ e o LD obtidos para estes pesticidas foram maiores do que para os outros pesticidas.

A Tabela 10 apresenta os limites de detecção e quantificação para os pesticidas estudados.

Tabela 10 – Limites de detecção e de quantificação dos pesticidas estudados.

Pesticidas	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
metomil	0,10	0,45
tiametoxam	0,08	0,40
carbendazim	0,11	0,41
imidacloprido	0,57	1,98
acetamiprido	0,06	0,40
tiacloprido	0,38	1,96
aldicarbe	0,33	0,40
carbofurano	0,10	0,44
diurom	0,07	0,42
azoxistrobina	0,08	0,42
triflumurom	0,11	0,41
teflubenzurom	0,06	0,41

5.4 Aplicação do método às amostras ambientais:

É possível estimar o comportamento de um pesticida no ambiente, desde sua aplicação até o destino final, por meio do estudo de suas propriedades físico-químicas, das propriedades do solo, forma de manejo e condições meteorológicas (RACKE, 1997).

Dentre as várias propriedades físico-químicas dos pesticidas, serão discutidas brevemente aquelas fundamentais para o entendimento do seu comportamento no ambiente e, em seguida, serão apresentados os resultados obtidos das análises das amostras.

O comportamento de um pesticida no solo e na água é regulado pela sua solubilidade em água (S), pressão de vapor (PV) e o coeficiente de adsorção à matéria orgânica (K_{oc}).

A solubilidade de um pesticida é importante nos processos ambientais, porque indica a tendência do composto em ser carregado superficialmente no solo por águas de chuva ou de irrigação atingindo águas superficiais, ou, dependendo da permeabilidade no solo e do K_{oc} , atingir águas subterrâneas.

Moléculas altamente solúveis tendem a ter K_{OC} baixos e a serem mais rapidamente biodegradáveis no solo e na água (FRIGHETTO, 1997).

A adsorção é um processo fundamental no comportamento do pesticida no solo, pois está diretamente relacionada com a mobilidade, persistência e bioatividade desses compostos (FRIGHETTO, 1997). Algumas moléculas orgânicas são predominantemente sorvidas, enquanto outras se ligam à matéria orgânica; uma maior adsorção desses compostos às partículas do solo reduz as chances de contaminação das águas superficiais e subterrâneas.

Pesticidas com elevados valores de K_{oc} estão menos disponíveis ao ataque de microorganismos e à degradação química, sendo, portanto, menos móveis e mais persistentes no ambiente.

A pressão de vapor influencia no processo de volatilização do pesticida, levando-o do solo e das plantas para a atmosfera. Em ambientes tropicais esse processo torna-se significativo devido à dependência da PV da substância com a temperatura. Para pesticidas incorporados no solo as perdas por volatilização são, evidentemente, menores.

Os compostos mais voláteis podem ser carregados pelos ventos a grandes distâncias, sendo diluídos na atmosfera, e, após eventos de chuvas, serem redepositados no solo e água.

A mobilidade de uma substância no solo, de forma geral, está relacionada aos processos de escoamento superficial e lixiviação, tendo relação direta com a quantidade de chuva e irrigação. O escoamento superficial pode contribuir para a contaminação de águas superficiais e a lixiviação, das águas subterrâneas.

O escoamento superficial ocorre quando a entrada de água no solo excede a taxa de infiltração. Quando fortes chuvas ocorrem, logo após a aplicação do pesticida, ocorrerão perdas do composto dissolvido em água ou adsorvido no material particulado.

O escoamento superficial pode ser reduzido com a utilização de práticas de conservação do solo. A utilização de qualquer uma das formas de sistemas de conservação do solo (por exemplo, plantio direto) deve ser específica para um determinado local ou pesticida.

Para efeito de avaliação do potencial de lixiviação, além das propriedades físico-químicas do composto, considera-se que quanto mais arenoso o solo, maior a facilidade de infiltração, propiciada pela porosidade existente entre as partículas de areia e silte. Por outro lado, dependendo da estrutura do solo, a porosidade pode se desenvolver independente da textura. Dessa forma, solos argilosos com estrutura micro-agregada e granular apresentam grande quantidade de poros, permitindo alta permeabilidade, enquanto que a estrutura tipo prismática ou em blocos dificulta a porosidade e a comunicação entre os poros, diminuindo a permeabilidade.

Os resultados obtidos foram discutidos considerando a ocorrência dos pesticidas nas diferentes amostras. Dentre os pesticidas analisados foram detectados, nas amostras estudadas: acetamiprido, aldicarbe, azoxistrobina, carbendazim, carbofurano, diurom, imidacloprido, metomil, tiametoxam e teflubenzurom. A Tabela 11 contém a frequência de detecção e a faixa de concentração dos pesticidas detectados nas diferentes amostras.

As áreas estudadas representam situações de maior risco de contaminação. Na tentativa de englobar os locais considerados potencialmente mais vulneráveis um número grande de amostras foi analisado. No total, 526 amostras foram analisadas, sendo 284 amostras de poços de monitoramento, 150 de águas superficiais, 28 de poços tubulares, 40 de água de escoamento e 21 amostras de água de chuva.

Tabela 11 - Frequência de detecção, faixa de concentração para os pesticidas detectados nos diferentes tipos de amostras.

Pesticidas	Tipo de amostra	Frequência	Faixa Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Carbofurano	Poço Monitoramento	7,0	1,37 – 68,79
	Poço Tubular	7,1	1,08 – 2,17
	Água Escoamento	10,0	2,17 – 17,70
	Água Superficial	2,6	0,52 – 8,73
	Água Chuva	5,3	> LD <LQ
Diurom	Poço Monitoramento	0,3	nd – 0,78
	Poço Tubular	3,6	nd – 2,00
	Água Escoamento	10,0	0,42 – 23,23
	Água Superficial	1,3	0,78 – 6,10
	Água Chuva	5,3	nd – 1,12
Imidacloprido	Poço Monitoramento	0,7	> LD <LQ – 11,24
	Poço Tubular	3,6	nd – 3,41
	Água Escoamento	-	nd
	Água Superficial	-	nd
	Água Chuva	5,3	nd – 4,62
Acetamiprido	Poço Monitoramento	1,7	nd – 6,31
	Poço Tubular	-	nd
	Água Escoamento	2,5	nd – 2,17
	Água Superficial	-	nd
	Água Chuva	10,5	nd – 0,79
Aldicarbe	Poço Monitoramento	1,0	1,01 – 19,74
	Poço Tubular	-	nd
	Água Escoamento	-	nd
	Água Superficial	-	nd
	Água Chuva	-	nd
Carbendazim	Poço Monitoramento	0,7	> LD <LQ
	Poço Tubular	-	nd
	Água Escoamento	2,5	nd – 1,38
	Água Superficial	1,3	1,60- 1,61
	Água Chuva	15,8	> LD <LQ – 4,20
Metomil	Poço Monitoramento	0,3	nd – 22,91
	Poço Tubular	-	nd
	Água Escoamento	5,0	20,75 – 45,94
	Água Superficial	-	nd
	Água Chuva	-	nd

nd – não detectado (<LD)

Tabela 11 - Frequência de detecção, faixa de concentração para os pesticidas detectados nos diferentes tipos de amostras (Cont.).

Pesticidas	Tipo de amostra	Frequência	Faixa Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Tiametoxam	Poço Monitoramento	0,3	nd – 1,51
	Poço Tubular	-	nd
	Água Escoamento	-	nd
	Água Superficial	-	nd
	Água Chuva	5,3	nd – 2,00
Teflubenzurom	Poço Monitoramento	1,0	2,00 – 3,55
	Poço Tubular	-	nd
	Água Escoamento	2,5	nd – 0,61
	Água Superficial	-	nd
	Água Chuva	-	nd
Azoxistrobina	Poço Monitoramento	-	nd
	Poço Tubular	-	nd
	Água Escoamento	10,0	1,71 – 86,06
	Água Superficial	-	nd
	Água Chuva	-	nd

nd – não detectado (< LD)

5.4.1 Amostras de água de poços de monitoramento

Os poços de monitoramento foram instalados na porção inferior de vertentes e próximos dos cursos d'água, onde o nível d'água é alto, estando na sua maioria a menos de 2 m da superfície. Este fator, associado à permeabilidade dos solos nos locais amostrados e o regime de chuvas da região (período intensamente chuvoso – novembro a março e período seco – abril a outubro), são indicativos da vulnerabilidade à contaminação de águas subterrâneas.

As amostras de água do lençol freático foram coletadas em todas as áreas (A – F). Dentre os pesticidas analisados, foram detectados: acetamiprido, aldicarbe, carbendazim, carbofurano, diurom, imidacloprido, metomil, tiametoxam e teflubenzurom, cujas faixas de concentrações são apresentadas na Tabela 11.

Nas áreas estudadas foi aplicado o carbofurano. Entretanto, este pesticida tem meia-vida de três dias no solo e seu principal produto de degradação é o carbofurano. O carbofurano foi o pesticida detectado em maior frequência, e em concentrações elevadas ($68,79 \mu\text{g L}^{-1}$); o limite máximo detectado coincide com a época de sua aplicação (janeiro – maio) nas áreas estudadas, sendo usado frequentemente na região. Estas

concentrações também podem ser explicadas pela elevada solubilidade em água e pequeno K_{oc} do composto, que indicam sua alta mobilidade no ambiente. Estes resultados estão de acordo com estudos realizados em vários países, onde o carbofurano é frequentemente detectado em águas subterrâneas (CASTILLO et al, 2003; TARIQ et al, 2004; VANDECASTEELE et al, 2000).

Metomil, tiametoxam e diurom foram detectados em 0,33 % das amostras, em concentrações maiores que $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Esses pesticidas apresentam elevada solubilidade em água e baixa adsorção pela matéria orgânica do solo, o que justifica a presença dessas substâncias em águas subterrâneas.

O inseticida aldicarbe pertence à classe toxicológica I (extremamente tóxico) e classe ambiental II (muito perigoso), cujo uso é proibido no país, não foi aplicado no período estudado. Contudo, foi detectado em 1 % das amostras na faixa de concentração $1,01 - 19,74 \mu\text{g L}^{-1}$, devido, provavelmente, à sua aplicação em anos anteriores.

As Figuras 18 e 19 apresentam as concentrações máximas mensais dos pesticidas detectados nas seis áreas amostradas.

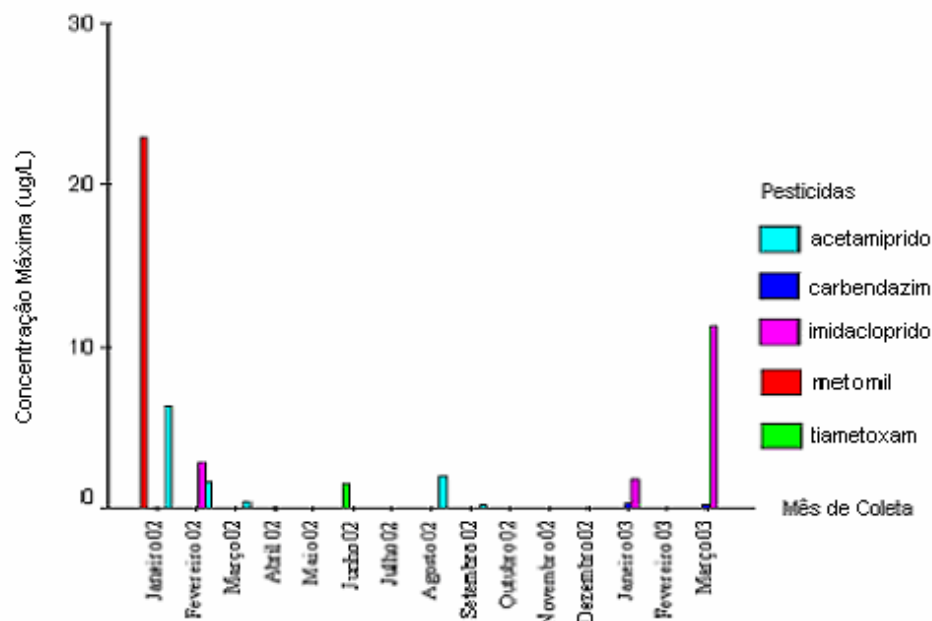


Figura 18 - Concentrações máximas mensais dos pesticidas acetamiprido, carbendazim, imidacloprido, metomil e tiametoxam em amostras de água de poços de monitoramento nas seis áreas amostradas da região de Primavera do Leste.

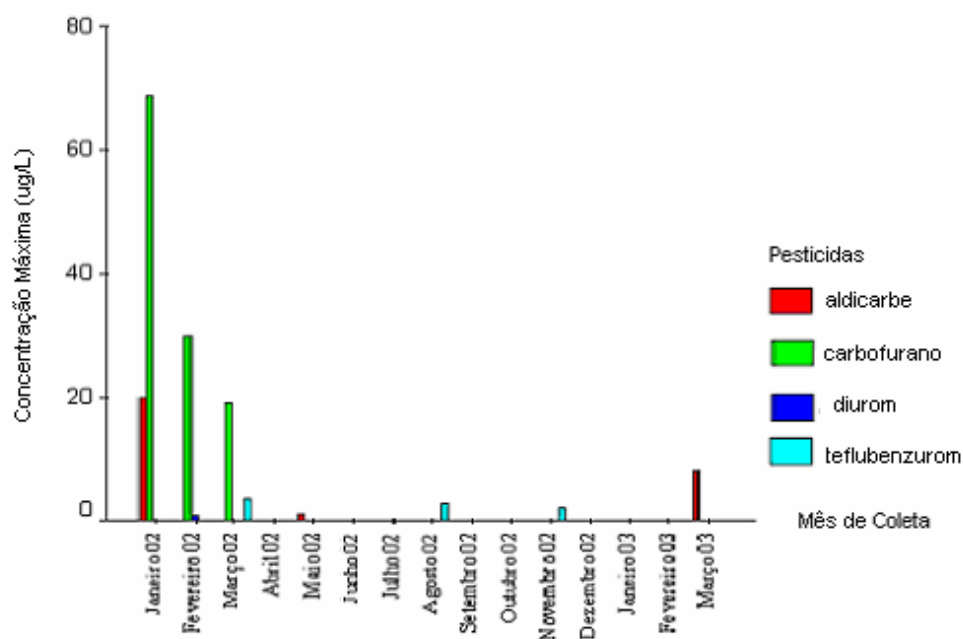


Figura 19 - Concentrações máximas mensais dos pesticidas aldicarbe, carbofurano, diurom e teflubenzurom em amostras de água de poços de monitoramento nas seis áreas amostradas da região de Primavera do Leste.

A mobilidade do aldicarbe no ambiente é alta devido à elevada solubilidade em água e baixa adsorção às partículas do solo. Sua meia-vida em meio básico é de poucos dias, mas persiste em meio ácido, como é o caso das áreas estudadas. Em ambiente aquático é degradado por microorganismos e luz solar, representando em consequência, um risco maior para as águas subterrâneas do que para águas superficiais.

Em duas áreas foram detectados carbendazim (<LQ) e imidacloprido (<LQ - 11,24 $\mu\text{g L}^{-1}$). O imidacloprido apresenta propriedades físico-químicas ($S = 510 \text{ mg L}^{-1}$ e $K_{oc} = 248$) que permitem explicar a sua presença em águas subterrâneas. Apesar de o carbendazim ser pouco solúvel em água (8 mg L^{-1}) e apresentar baixo K_{oc} (400), possui uma longa meia-vida em ambientes ácidos (350 dias), o que influencia a sua lixiviação. Quanto maior o tempo de meia-vida, maior será o potencial de contaminação das águas, devido ao maior tempo para degradação do pesticida e sua consequente persistência no solo.

Com exceção do acetamiprido (nd - 6,31 $\mu\text{g L}^{-1}$) e do teflubenzurom (2,00 – 3,55 $\mu\text{g L}^{-1}$), todos os pesticidas detectados são classificados como potenciais contaminantes de águas subterrâneas, segundo o índice de GUS e LIX. Contudo, acetamiprido é solúvel em água e pouco adsorvido pela matéria orgânica do solo, assim, se o solo apresentar alta permeabilidade e ocorrendo chuvas intensas logo após a aplicação do produto, este poderá ser lixiviado. Teflubenzurom possui elevado K_{oc} (1240), e meia-vida elevada (84 dias), portanto, é mais persistente no solo, e, nas condições citadas anteriormente pode vir a contaminar as águas subterrâneas. Carbendazim, metomil, acetamiprido, imidacloprido e diurom foram detectados em amostras de águas subterrâneas na Espanha, corroborando os resultados encontrados neste estudo (VEGA et al, 2005).

Apesar dos pesticidas terem sido detectados com pouca frequência nas áreas estudadas, uma vez que os fatores responsáveis pela degradação destas substâncias, tais como luz solar, atividade bacteriana, concentração de oxigênio, dentre outros, estão ou ausentes ou presentes em muito menor intensidade nas camadas mais profundas do solo, a presença destas substâncias em águas subterrâneas é um indicativo da sua vulnerabilidade à contaminação.

A vegetação das áreas de nascentes deve ser preservada (Lei nº 7803 de 1989), pois se trata de local com concentração de fluxos d'água tanto superficial como subterrânea onde o lençol freático é aflorante. São, portanto, locais extremamente susceptíveis à erosão e contaminação.

A Figura 20 apresenta o cromatograma da amostra de água da área A coletada em janeiro de 2002.

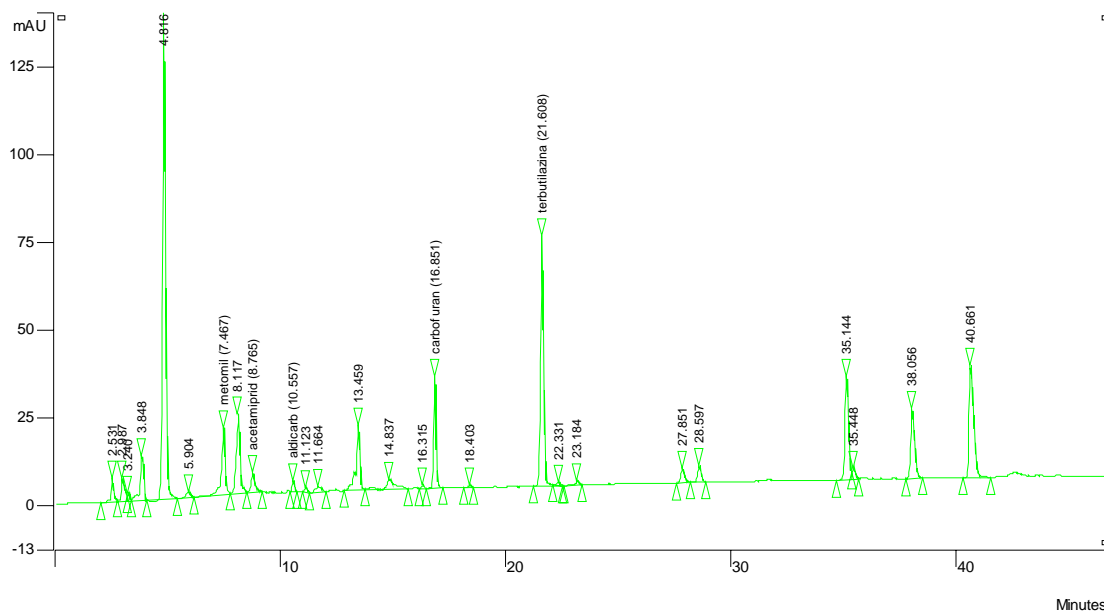


Figura 20 - Cromatograma da amostra de água de poço de monitoramento – área A; mês jan/02. Obtido por CLAE/DAD nas condições descritas no item 3.3.6.

5.4.2 Amostras de água de poços tubulares

As características do solo são parâmetros que influem decisivamente na ocorrência de um pesticida em águas subterrâneas. A região de estudo apresenta predominantemente colinas amplas como forma de relevo: Nas áreas A, D e E, a cobertura pedológica é dominada por Latossolo Amarelo. Os poços tubulares, nos quais foram realizadas as amostragens de água nesta área, situam-se no topo da colina, onde ocorre a presença de Latossolo Amarelo com estrutura micro-agregada granular conferindo-lhe, portanto, alta permeabilidade, intensificando a infiltração vertical, o que, portanto, pode explicar a presença dos pesticidas.

A Figura 21 apresenta as concentrações máximas mensais dos pesticidas detectados nas seis áreas amostradas.

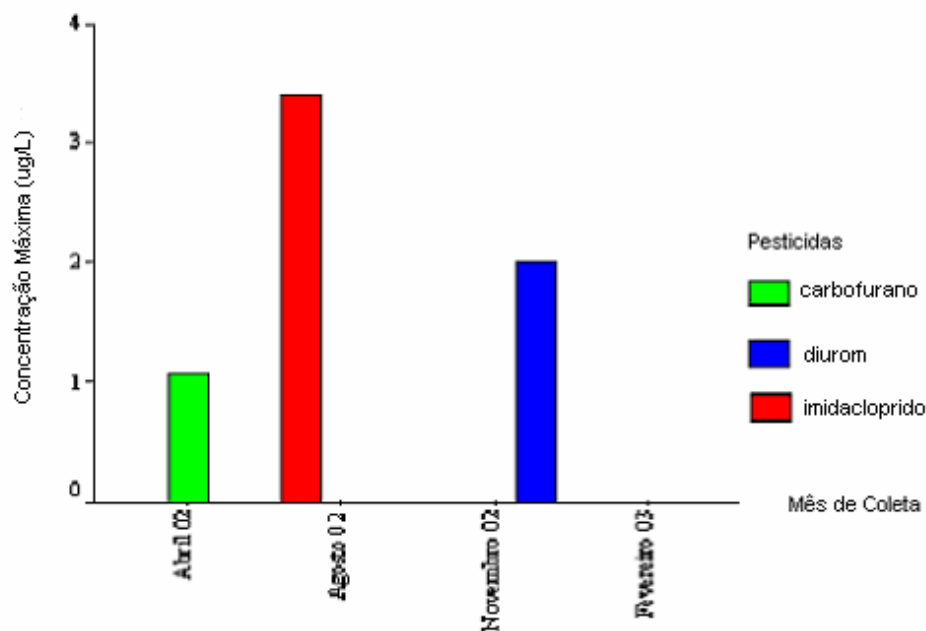


Figura 21 - Concentrações máximas mensais dos pesticidas carbofurano, diurom e imidacloprido em amostras de água de poços tubulares nas seis áreas amostradas da região de Primavera do Leste.

Dentre os pesticidas analisados foram detectados carbofurano, imidacloprido e diurom nas amostras de águas de poços tubulares. Nas áreas B, C e F nenhum dos pesticidas analisados foi detectado no período de coleta.

Na nascente do Rio São Lourenço (área F), o poço monitorado encontra-se em área de Plintossolo, onde a infiltração vertical da água é dificultada pela presença de crostras lateríticas. De fato, nesta propriedade, no período de estudo, não foram detectados pesticidas nos poços tubulares.

A área C apresenta um solo mais argiloso e o lençol freático mais profundo permitindo concluir que a área apresenta um menor potencial de contaminação de águas subterrâneas.

O imidacloprido, apesar de não ter sido aplicado durante o período de estudo, foi detectado na concentração de $3,41 \mu\text{g L}^{-1}$. A alta solubilidade e baixa adsorção às partículas do solo permitem a mobilidade do pesticida no solo, justificando sua presença em águas subterrâneas.

A Figura 22 apresenta o cromatograma da amostra de água da área D coletada no mês de abril de 2002.

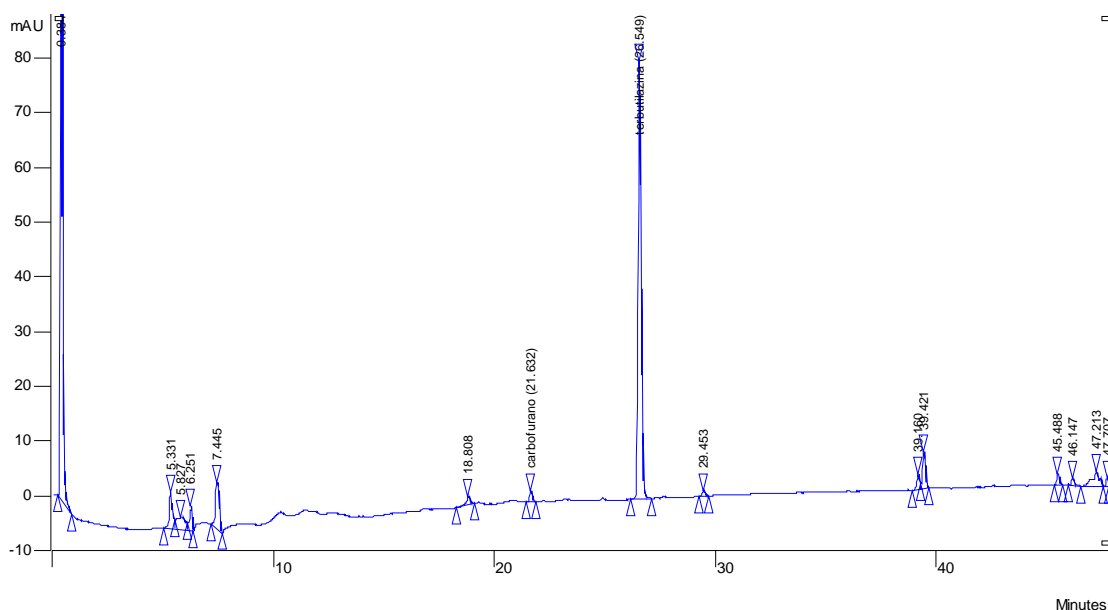


Figura 22 - Cromatograma da amostra da área D; mês abril/02. Obtido por CLAE/DAD nas condições descritas no item 3.3.6.

Estudos de monitoramento em diversos países têm detectado carbofurano, em elevada frequência e em concentrações maiores que $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, em águas subterrâneas. Também foram detectados o diurom e o imidacloprido, porém em menor frequência (PAPADOPOULOU-MOURKIDOU et al, 2004; VEGA et al, 2005).

A ocorrência de pesticidas em águas de poços tubulares com profundidades variando de 12 a 70 m, mostra a vulnerabilidade das águas subterrâneas na região de estudo, sendo que poderão eventualmente vir a atingir concentrações mais elevadas caso continuem a serem usados intensivamente.

A água subterrânea geralmente apresenta excelentes qualidades químicas e físicas, sendo, portanto, própria para consumo humano, muitas vezes, sem nenhum tratamento prévio. A importância desse recurso é inquestionável. Uma vez que os pesticidas tenham atingido as águas subterrâneas, os processos de degradação são reduzidos devido à menor população e atividade microbiana, o que contribui para aumentar sua persistência neste ambiente.

5.4.3 Amostras de água de escoamento superficial

Os pesticidas aplicados na superfície do solo podem ser dissipados por carreamento superficial após eventos de chuva de alta intensidade atingindo águas superficiais.

Dentre os pesticidas analisados foram detectados acetamiprido (nd – 2,17 $\mu\text{g L}^{-1}$), azoxistrobina (1,71 – 86,06 $\mu\text{g L}^{-1}$), carbendazim (nd – 1,38 $\mu\text{g L}^{-1}$), carbofurano (2,17 – 17,70 $\mu\text{g L}^{-1}$), diurom (0,42 – 23,23 $\mu\text{g L}^{-1}$), metomil (20,75 – 45,94 $\mu\text{g L}^{-1}$) e teflubenzurom (nd – 0,61 $\mu\text{g L}^{-1}$), cujas frequências estão apresentadas na Tabela 11. A detecção dos pesticidas coincidiu com a época de aplicação dos mesmos nas áreas estudadas.

A Figura 23 apresenta as concentrações máximas mensais dos pesticidas detectados nas seis áreas amostradas.

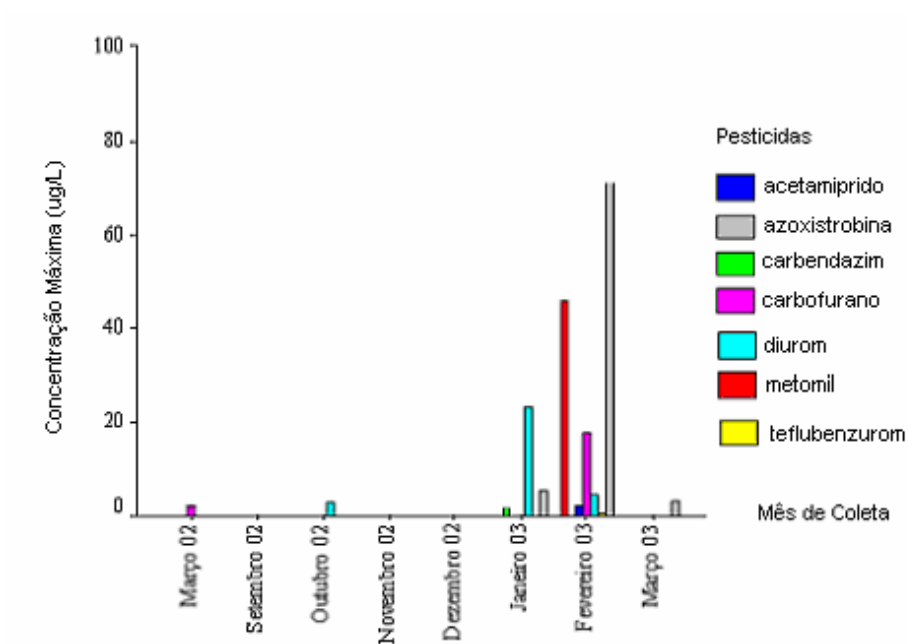


Figura 23 - Concentrações máximas mensais dos pesticidas acetamiprido, azoxistrobina, carbendazim, carbofurano, diurom, metomil e teflubenzurom em amostras de água de escoamento nas seis áreas amostradas da região de Primavera do Leste.

A presença de carbofurano ($2,17 - 17,70 \mu\text{g L}^{-1}$) nas amostras de água de escoamento pode ser explicada pela sua elevada solubilidade e pequeno K_{oc} . Foi detectado em todas as áreas amostradas.

Diurrom foi detectado em concentrações elevadas quando comparadas aos limites permitidos pelas legislações internacionais. O limite máximo detectado (superior ao limite permitido pela EPA = $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$) foi de $23,28 \mu\text{g L}^{-1}$. O diurrom pode ser dissipado do solo por carreamento, apesar de ser pouco solúvel em água, porque é pouco adsorvido à matéria orgânica.

Os inseticidas acetamiprido (nd – $2,17 \mu\text{g L}^{-1}$), metomil ($20,75 - 45,94 \mu\text{g L}^{-1}$) e teflubenzurom (nd – $0,61 \mu\text{g L}^{-1}$) foram detectados apenas na área D em fevereiro de 2003. Acetamiprido e metomil são bastante solúveis em água e apresentam pequeno K_{oc} , o que pode justificar a presença desses pesticidas na água após eventos de chuvas. Teflubenzurom é muito pouco solúvel em água e possui alto K_{oc} (devendo ser encontrado em maior frequência em sedimentos) o que justifica ter sido detectado em concentração inferior às concentrações dos demais pesticidas detectados.

Os fungicidas azoxistrobina ($1,71 - 86,06 \mu\text{g L}^{-1}$) e carbendazim (nd – $1,38 \mu\text{g L}^{-1}$) foram detectados em 10 % e 2,5 % das amostras, respectivamente. Apesar de serem pouco solúveis em água, estes pesticidas apresentam baixo K_{oc} , portanto, se aplicados antes de eventos de chuvas de alta intensidade, podem ser carreados.

A Figura 24 apresenta o cromatograma da amostra de água da área D coletada no mês de janeiro de 2003.

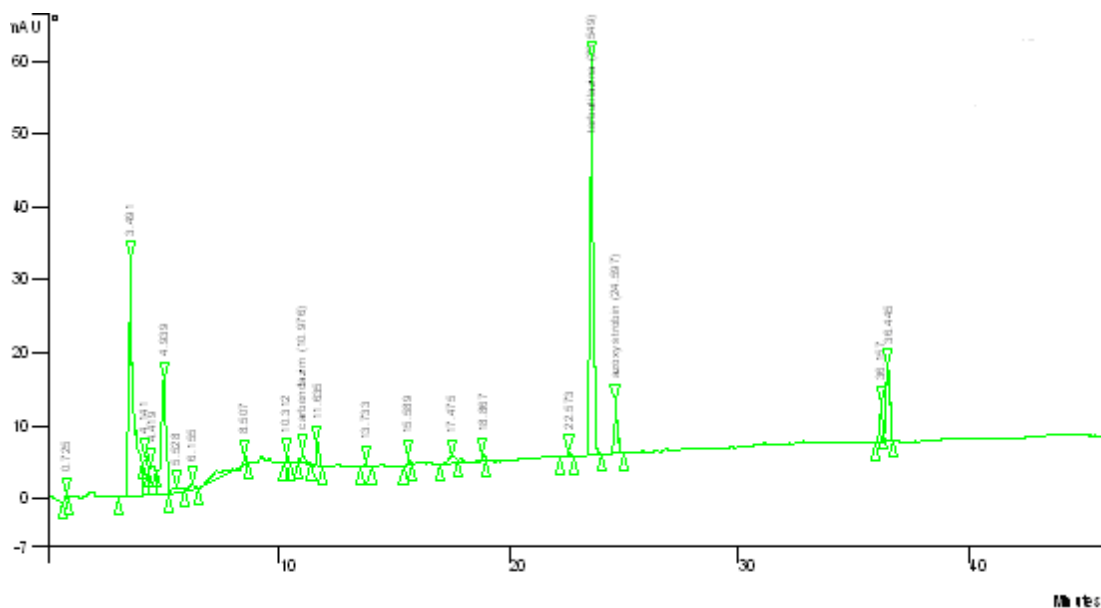


Figura 24 - Cromatograma da amostra de água da área D; mês jan/03. Obtido por CLAE/DAD nas condições descritas no item 3.3.6.

5.4.4 Amostras de águas superficiais

Dentre as áreas amostradas (A, C, D, E e F), somente na área C nenhum dos pesticidas analisados foi detectado, no período de coleta.

Nas demais áreas, foram detectados carbendazim ($1,60 - 1,61 \mu\text{g L}^{-1}$), carbofurano ($0,52 - 8,73 \mu\text{g L}^{-1}$), diurom ($0,78 - 6,10 \mu\text{g L}^{-1}$) nas frequências apresentadas na Tabela 11. A detecção dos pesticidas coincidiu com a época de aplicação dos mesmos na lavoura, e com o período chuvoso da região.

Apesar da baixa solubilidade do carbendazim em água, sua meia-vida no solo é de 120 dias, e, portanto, se ocorrerem chuvas intensas após sua aplicação poderá ser carregado e contaminar as águas de rios e córregos.

A Figura 25 apresenta as concentrações máximas mensais dos pesticidas detectados nas seis áreas amostradas.

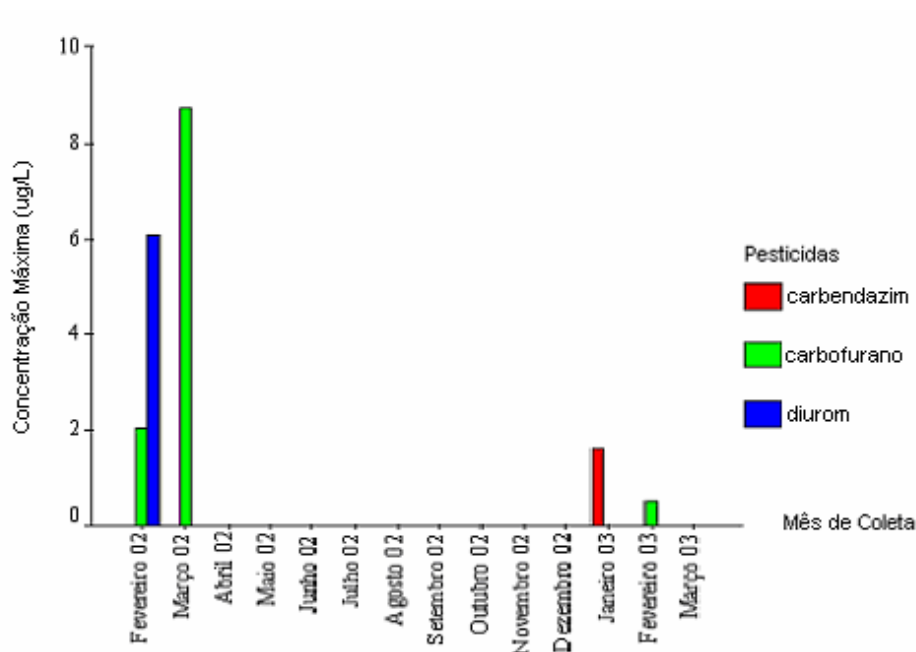


Figura 25 - Concentrações máximas mensais dos pesticidas carbendazim, carbofurano e diurom em amostras de água superficial nas seis áreas amostradas da região de Primavera do Leste.

O Carbofurano é persistente em ambientes ácidos, como é o caso das áreas desse estudo. A literatura reporta uma meia-vida por hidrólise de 4830 dias em pH 6; entretanto, a ação de microorganismos e a fotodegradação podem reduzir significativamente a sua persistência. É altamente tóxico para muitas espécies de peixes, tendo como limite em água potável, estabelecido pela EPA, $40 \mu\text{g L}^{-1}$. Segundo os parâmetros de GOSS, possui alta tendência em ser carregado do solo e atingir águas superficiais devido à sua elevada solubilidade em água e baixo K_{oc} .

Diurom pertence à classe toxicológica II (altamente tóxico) e classe ambiental II (muito perigoso) e seus produtos de degradação são mais persistentes do que o composto parental. Sua aplicação na lavoura é feita por pulverização, portanto, após chuvas intensas pode atingir rios e córregos.

Vega et al (2005) analisaram 75 amostras de água de rios da região de Andalusia, Espanha. Dentre os 32 pesticidas analisados, carbendazim e diurom foram detectados em maior frequência, em níveis maiores que $1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Carbofurano, carbendazim e diurom têm sido detectados em águas superficiais de diversos países, contudo, as concentrações detectadas nesse estudo foram maiores (Di CORSIA et al, 2000; CARABIAS-MARTINEZ et al, 2000; GARCIA de LLASERA et al, 2000; JEANNOT et al, 2000; THURMAN et al, 2000).

A Figura 26 apresenta o cromatograma da amostra de água da área D coletada no mês de fevereiro de 2002.

A contaminação de águas superficiais pode ser diminuída mantendo-se uma faixa de mata ciliar mais larga ao longo de córregos e rios, como por exemplo, a área C, onde não foram detectados pesticidas no período estudado. A manutenção da vegetação natural nesses locais contribui para o controle dos processos erosivos e do assoreamento dos rios, garantindo a qualidade dos recursos d'água preservando a fauna local. Assim, para reduzir os riscos de contaminação de águas superficiais, é fundamental a manutenção da largura mínima da faixa de vegetação às margens dos cursos d'água, considerada área de preservação permanente como preconiza a legislação ambiental (Lei nº 7803 de 1989 que altera o artigo 2º da Lei nº 4771 de 1965).

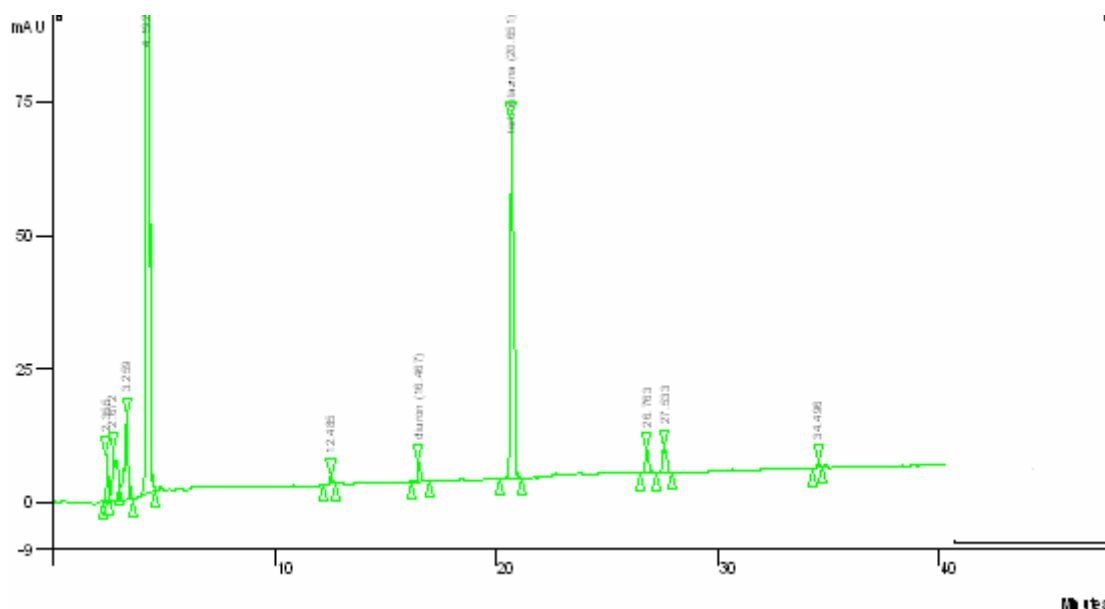


Figura 26 - Cromatograma da amostra de água da área D; mês fev/02. Obtido por CLAE/DAD nas condições descritas no item 3.3.6.

5.4.5 Amostras de água de chuva

Um dos processos de dissipação de pesticidas no campo é a volatilização. A determinação de pesticidas em água de chuva é uma forma indireta de avaliação da contribuição da volatilização para a dissipação.

A ocorrência de pesticidas em água de chuva pode ser decorrente de duas situações:

- Compostos voláteis podem ser volatilizados no momento da aplicação a partir da superfície do solo e das plantas, e dissolvidos com a chuva.
- Quando a pulverização do pesticida na lavoura ocorre momentos antes da chuva.

Nestas duas situações, o pesticida presente na água de chuva pode ser oriundo de áreas distantes do ponto de coleta.

As amostras de água de chuva foram coletadas apenas nas áreas D e F. A Figura 27 apresentam as concentrações máximas mensais dos pesticidas detectados nas áreas amostradas.

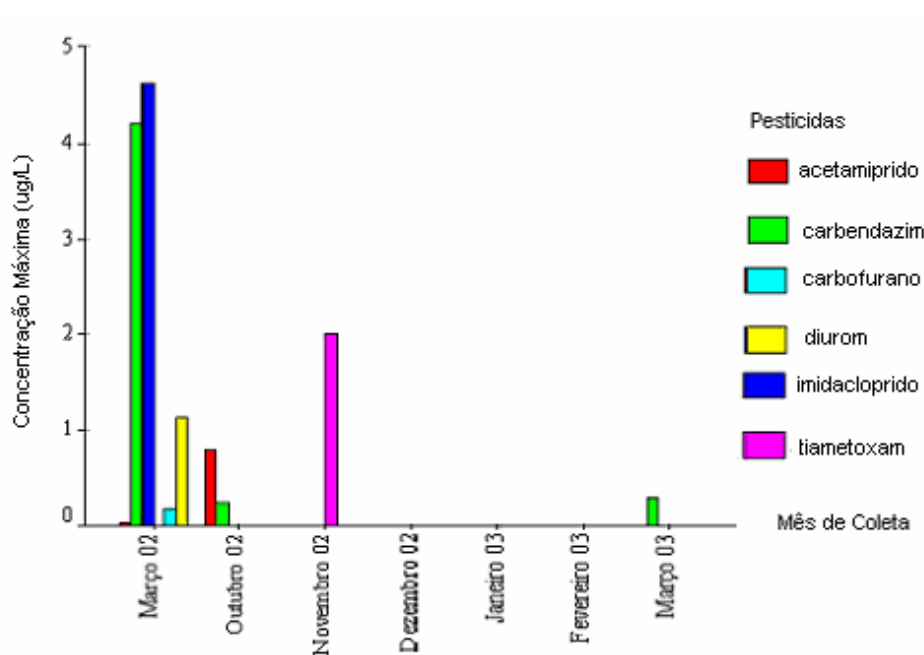


Figura 27 - Concentrações máximas mensais dos pesticidas acetamiprido, carbendazim, carbofurano, diurom, imidacloprido e tiametoxam em amostras de água de chuva nas seis áreas amostradas da região de Primavera do Leste.

Dentre os pesticidas analisados foram detectados acetamiprido ($\text{nd} - 0,79 \mu\text{g L}^{-1}$), carbendazim ($<\text{LQ} - 4,20 \mu\text{g L}^{-1}$), carbofurano ($<\text{LQ}$), diurom ($\text{nd} - 1,12 \mu\text{g L}^{-1}$), imidacloprido ($\text{nd} - 4,62 \mu\text{g L}^{-1}$) e tiametoxam ($\text{nd} - 2,00 \mu\text{g L}^{-1}$), cujas frequências estão apresentadas na Tabela 11.

O carbendazim foi o pesticida detectado em maior frequência. Trata-se de uma substância pouco volátil, contudo, foi aplicado na época da coleta das amostras, justificando sua detecção.

A Figura 28 apresenta o cromatograma da amostra de água da área F coletada no mês de março de 2002.

Carbofurano, diurom, imidacloprido, acetamiprido e tiametoxam foram detectados apenas uma vez durante o período de estudo. Apesar de pouco voláteis, estas substâncias podem ser detectadas em água de chuva se forem aplicadas antes da precipitação, porém, apenas o diurom foi aplicado nos meses de coleta. Pode-se sugerir, portanto, que os demais pesticidas detectados sejam oriundos de outras fazendas da região, associados às partículas do solo carregadas pelos ventos. Laabs et al (2002),

detectaram a presença de pesticidas em água de chuva nas planícies do pantanal matogrossense que foram transportadas por 50 km de sua área de aplicação. Este fato alerta para a importância da volatilização na distribuição de pesticidas no ambiente.

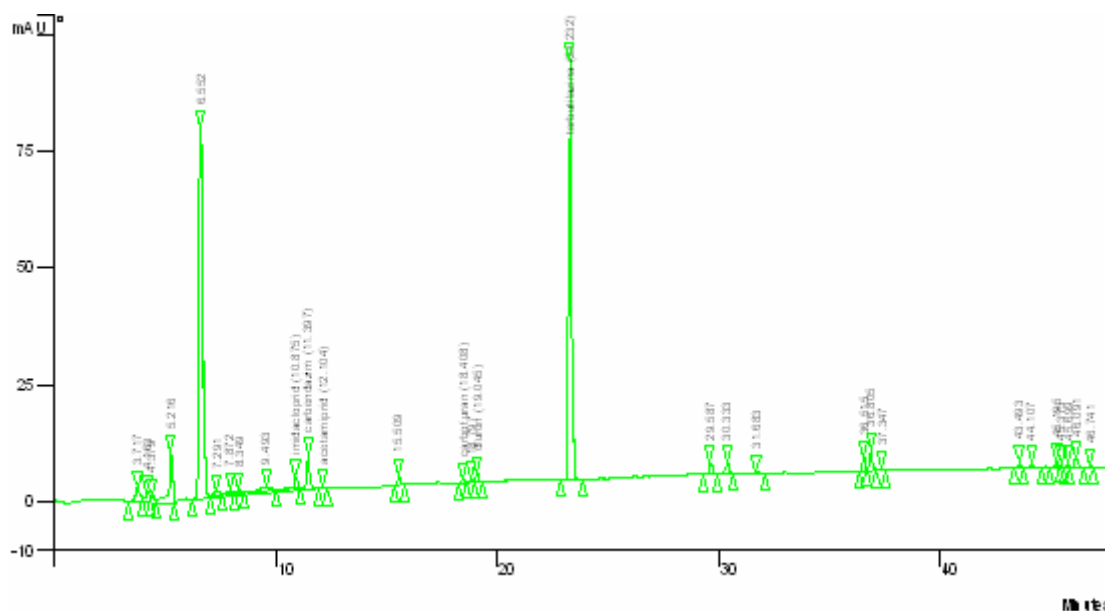


Figura 28 - Cromatograma da amostra da área F; mês mar/02. Obtido por CLAE/DAD nas condições descritas no item 3.3.6.

Pode-se observar na Figura 29 que nas amostras de água de escoamento e de poços de monitoramento os pesticidas foram detectados em concentrações mais elevadas em relação aos outros tipos de amostras estudadas, indicando a vulnerabilidade das águas subterrâneas e a necessidade da adoção de práticas de manejo para evitar a contaminação das águas superficiais.

De maneira geral, observa-se que os pesticidas detectados neste estudo são os mesmos detectados em outras regiões do mundo, por serem os pesticidas de última geração e vem sendo utilizados com frequência nas práticas agrícolas.

Durante o período de monitoramento foram evidenciadas maiores concentrações dessas substâncias nas épocas de chuva, que coincidem também com o período de uso mais intensivo desses pesticidas. Principalmente nas águas superficiais, picos de concentração (em alguns casos superiores aos limites estabelecidos) ocorreram após chuvas intensas que diminuía ou desapareciam (ou seus valores eram inferiores aos

LD da metodologia empregada) depois do período das chuvas. A ocorrência de resíduos de pesticidas em água de escoamento superficial mostrou uma relação com a contaminação de água superficial.

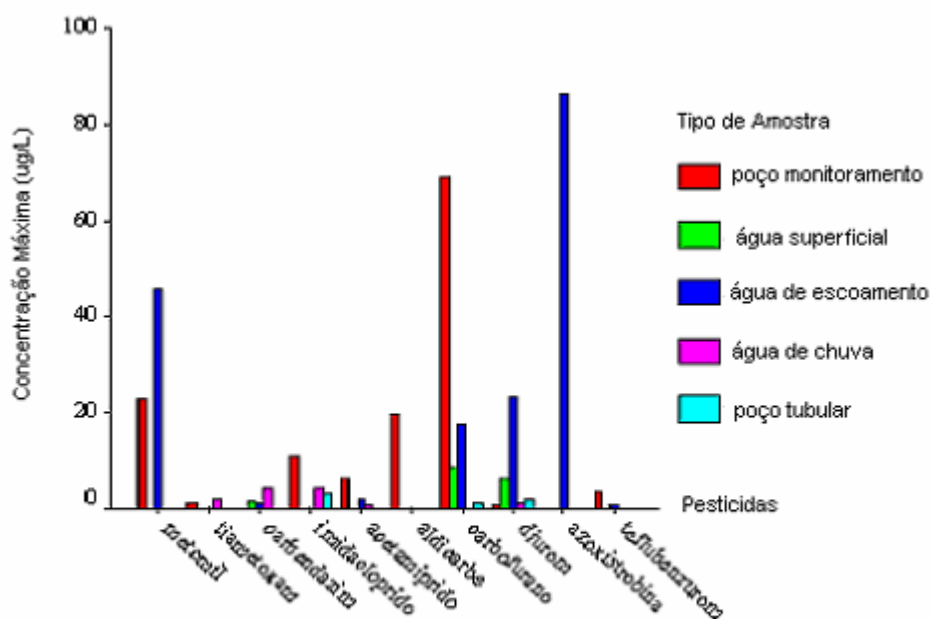


Figura 29 – Concentração máxima dos pesticidas detectados durante o período de amostragem nos diferentes tipos de amostras.

Considerando a detecção dos pesticidas em água de escoamento superficial e em águas superficiais, faz-se necessária a adoção de práticas adequadas de conservação do solo e da manutenção de faixa de cultura de contenção e de mata ciliar a fim de proteger os mananciais de água superficial. Segundo Dores e Monnerat (2006), a vegetação pode controlar a erosão principalmente de duas maneiras: 1) como barreira física que protege a margem dos rios contra impactos diretos; 2) por meio do suporte oferecido pelas raízes que funcionam como estrutura de fixação do solo na margem. Os pesticidas acumular-se-ão nesta região decompondo-se gradualmente, em função de sua estabilidade química. O elevado teor de matéria orgânica e a alta atividade bacteriana

existente nesta faixa são fatores que aceleram a degradação dos contaminantes orgânicos.

A Instrução Normativa do INDEA/MT nº 003/2005 de 11/10/2005 determina que o plantio de algodão somente possa ser feito a uma distância de 200 m dos cursos d'água e que, no caso desta área não estar coberta por vegetação nativa, que seja plantada uma faixa contínua de braquiária de 50 m a partir da parte mais baixa da lavoura do algodão.

A adoção de práticas conservacionistas de manejo pode representar uma diminuição da perda do solo e, conseqüentemente, da perda de pesticidas. A adoção do sistema de plantio direto pode levar à redução na perda de pesticidas adsorvidos ao solo. Este sistema torna possível a minimização de custos por unidade produzida a partir da maximização da produtividade de insumos e de mão-de-obra. Associa-se a estes fatores diminuição significativa de consumo de petróleo (60% a 70% a menos de óleo diesel), aumento do seqüestro de carbono (aumento do estoque no solo e da matéria orgânica em decomposição na superfície), diminuição expressiva da perda de solo por erosão (90% de diminuição nas perdas estimadas em 10 t solo/t de grão produzido). Esses dados mostram as vantagens do sistema para a sustentabilidade da cotonicultura nos aspectos econômico e ambiental (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2002).

Os pesticidas detectados durante o monitoramento nas águas superficiais e subterrâneas podem ser substituídos por outras moléculas com menor potencial de contaminação e toxicidade. Já existem no mercado, agrotóxicos menos perigosos ao meio ambiente e à saúde humana (DORES e MONNERAT, 2006).

Pesquisas técnicas têm permitido o ordenamento do uso desses produtos considerando suas propriedades e as características das diferentes áreas de produção agrícola, no sentido de garantir a qualidade ambiental e a sustentabilidade das atividades agrícolas (DORES e MONNERAT, 2006).

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Mato Grosso é um estado agrícola, que desenvolve uma agricultura altamente mecanizada, onde o uso de pesticidas é intenso. Além do monitoramento feito por Laabs et al. (2002c) e de Dores (2004), não existe outro estudo feito neste estado, de modo que o presente trabalho vem contribuir para o conhecimento do potencial de contaminação de águas por pesticidas, em uma região onde a vulnerabilidade ambiental é elevada.

Como a agricultura exige considerável suprimento de água, conduzindo o desenvolvimento desta atividade próximo a rios e lagos (CARVALHO et al., 2000), a avaliação do risco de contaminação dos recursos hídricos é uma exigência ambiental.

Portanto, o monitoramento das águas (superficiais e subterrâneas) é de grande importância, principalmente, nas regiões que constituem fonte primária de água potável e em áreas próximas a regiões agrícolas, nas quais os pesticidas podem causar contaminação nos sistemas hidrológicos.

De acordo com os objetivos propostos foi concluído:

- ❖ Os métodos de “screening” usados neste estudo para a avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas e superficiais são fáceis de serem aplicados, sendo úteis para uma discussão preliminar de contaminação do ambiente aquático por pesticidas, orientando os estudos de monitoramento, selecionando as substâncias a serem priorizadas no estudo.
- ❖ O método validado mostrou-se eficiente para a análise de nove (acetamiprido, azoxistrobina, carbendazim, carbofurano, diurom, metomil, tiametoxam, teflubenzurom e triflumuro), dentre os dezesseis pesticidas estudados. Dentre eles, carbofuram, tiametoxam, aldicarbe, metomil, azoxistrobina, carbendazim e diurom foram classificados como potenciais contaminantes de águas subterrâneas. Assim, o método avaliado torna-se importante na obtenção de informações sobre os pesticidas que devem ter seu uso restringido ou modificado.
- ❖ Para os pesticidas aldicarbe, imidacloprido e tiacloprido, o método proposto é adequado para os níveis 2,0, 10,0 e 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, onde as recuperações situaram-se em torno de 80 % e CV entre 5 e 14 %.

- ❖ Para os pesticidas, metomil, tiametoxam, acetamiprido, azoxistrobina, triflumurom, teflubenzurom, carbofurano, carbendazim e diurom os limites de detecção encontram-se dentro do limite estabelecido pela legislação internacional ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) para água potável.
- ❖ O limite de quantificação para os pesticidas foi considerado o menor nível de fortificação em que houve recuperação adequada. Os limites de quantificação para os pesticidas analisados situaram-se entre $0,40$ e $1,98 \mu\text{g L}^{-1}$.
- ❖ Dentre os pesticidas analisados, foram detectados, nos diferentes tipos de amostras: acetamiprido, aldicarbe, azoxistrobina, carbendazim, carbofurano, diurom, imidacloprido, metomil, tiametoxam e teflubenzurom, cujas concentrações variaram entre $<LQ$ e $86,06 \mu\text{g L}^{-1}$.
- ❖ Apesar dos pesticidas terem sido detectados com pouca frequência nas áreas estudadas, a presença de pesticidas em águas de lençol freático é um indicativo da sua vulnerabilidade à contaminação.
- ❖ A ocorrência de pesticidas em águas de poços tubulares com profundidades variando de 12 a 70 m, mostra a vulnerabilidade das águas subterrâneas na região de estudo, sugerindo que poderão vir a atingir concentrações mais elevadas, caso continuem a serem usados intensivamente.
- ❖ A ocorrência de pesticidas em água de chuva indica a importância do processo de volatilização para a distribuição dos pesticidas no ambiente.
- ❖ Durante o período de monitoramento foram evidenciadas maiores concentrações dessas substâncias nas épocas de chuva, que coincidem também com o período de uso mais intensivo desses pesticidas. Principalmente nas águas superficiais, picos de concentração (em alguns casos superiores aos limites estabelecidos) ocorreram após chuvas intensas que diminuía ou desapareciam (ou seus valores eram inferiores aos LD da metodologia empregada) depois do período

das chuvas. A ocorrência de resíduos de pesticidas em água de escoamento superficial mostrou uma relação com a contaminação de água superficial.

- ❖ Considerando a detecção dos pesticidas em água de escoamento superficial e em águas superficiais, faz-se necessária a adoção de práticas adequadas de conservação do solo e da manutenção de faixa de cultura de contenção e de mata ciliar a fim de proteger os mananciais de água superficial.
- ❖ A adoção de práticas conservacionistas de manejo pode representar uma diminuição da perda do solo e, conseqüentemente, da perda de pesticidas (por escoamento superficial). A adoção do sistema de plantio direto pode levar à redução na perda de pesticidas adsorvidos ao solo.
- ❖ A maioria dos pesticidas detectados neste estudo não é contemplada na legislação brasileira. Portanto, este estudo fornece informações importantes que poderão contribuir para a necessidade de inclusão destes princípios ativos em programas de monitoramento ambiental e também, numa outra etapa, na legislação brasileira.

Tendo em vista o uso de águas superficiais e subterrâneas e a aplicação intensiva de pesticidas na cultura do algodão, na região de Primavera do Leste – MT, os resultados dessa pesquisa vêm trazer subsídios para que as autoridades locais promovam a conscientização dos agricultores para o uso racional dos pesticidas empregados na cultura do algodão, minimizando a contaminação dos recursos hídricos, garantindo a exploração sustentável desses recursos.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

A dinâmica de pesticidas na área monitorada deve ser estudada de modo a permitir uma avaliação mais precisa do destino dessas substâncias em ambientes tropicais. A determinação dos coeficientes de sorção ao solo e das meias-vidas de degradação em condições de laboratório e dissipação em campo para os pesticidas usados, poderão complementar este estudo, incluindo seus produtos de degradação.

O monitoramento em águas superficiais e subterrâneas de outros pesticidas, não incluídos neste estudo, como o 2,4-D, bastante usado na cultura do algodão, deve ser incentivado. Recomenda-se também a análise desses pesticidas em outras matrizes ambientais, por exemplo, solo e sedimento.

Um outro recorte importante, na investigação do risco de contaminação ambiental por pesticidas, refere-se ao impacto de práticas agrícolas que podem minimizar o transporte de pesticidas por lixiviação ou por carreamento superficial.

8. REFERÊNCIAS

AHMAD, R.; KOOKANA, R. S.; ALSTON, A. M.; SKJEMSTAD, J. O. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by ^{13}C CPMAS NMR spectroscopy. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, n. 5, p. 878-884, 2001.

ALEGRIA, H.; SHAW, T. Rain deposition of biocides in coastal waters of the South Atlantic Bight. **Environ. Sci. Technol.**, v. 33, n. 6, p. 850-856, 1999.

ALGODÃO. **Algodão**. Disponível

em: <<http://www.iac.sp.gov.br/Tecnologias/Algodao/algodao.htm>>. Acesso em: 04 dez. 2006.

AMARANTE JR., O. P.; SANTOS, T. C. R.; NUNES, G. S. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Quim. Nova**, v. 26, n. 2, p. 223-229, 2003.

ANDRADES, M. S.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; SÁNCHEZ-CAMAZANO, M. Significance of soil properties in the adsorption and mobility of the fungicide metalaxylin vineyard soils. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, n. 5, p. 2363-2369, 2001.

AZEVEDO, D. A.; LACORTE, S.; VINHAS, T.; VIANA, P.; BARCELÓ, D. Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. **J. Chromatogr., A**, v. 879, n. 1, p. 13-26, 2000.

BARCELÓ, D. Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. **J. Chromatogr. Sci.**, v. 643, n. 1/2, p. 117-143, 1993.

BARCELÓ, D. **Trace determination of pesticides and their degradation products in water**. Amsterdam: Elsevier Science B, 1997. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, v. 19.

BARCELÓ, D.; SALAU, J. S.; ALONSO, R.; BATLLÓ, G. Application of solid-phase disk extraction followed by gas and liquid chromatography for the simultaneous determination of the fungicides: captan, captafol, carbendazim, chlorothalonil,

ethirimol, folpet, metalaxyl and vinclozolin in environmental waters. **Anal. Chim. Acta**, v. 293, n. 1/2, p. 109-117, 1994.

BASKARAN, S.; KOOKANA, R. S.; NAIDU, R. Determination of the insecticide imidacloprid in water and soil using high-performance liquid chromatography. **J. Chromatogr., A**, v. 787, n. 1/2, p. 271-275, 1997.

BATTAGLIN, W. A. Routine determination of sulfonylurea, imidazolinone and sulfonamide herbicides at nanogram-per-litre concentrations by solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. **Sci. Total. Environ.**, v. 248, n. 2/3, p. 135-146, 2000.

BERG, R. van den; LINDEN, T. van der. Agricultural biocides and groundwater. In: ZOLLER, U. (Ed.). **Groundwater contamination and control**. New York: Marcel Dekker, 1994.

BERGLOF, T.; VAN DUNG, T.; KYLIN, H.; NILSSON, I. Carbendazim sorption-desorption in Vietnamese soils. **Chemosphere**, v. 48, n. 3, p. 267-273, 2002.

BERTONI, J.; LOMBARDI NETO, F. **Conservação do solo**. São Paulo: Ícone, 1993. 355 p.

BOSSI, R.; VEJRUP, K. V.; MOGENSEN, B. B.; ASMAN, W. A. H. Analysis of polar pesticides in rainwater in Denmark by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **J. Chromatogr. A**, v. 957, n. 1, p. 27-36, 2002.

BOTELLO, A. V.; RUEDE-QUINTANA, L.; DIAZ-GONZALEZ, G.; TOLEDO, A. Persistent organochlorine biocides (POPs) in coastal lagoons of the subtropical Mexican Pacific. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 64, n. 3, p. 390-397, 2000.

BOUWER, H. Integrated water management for the 21st century: problems and solutions. **Food, Agric. Environ.**, v. 1, n. 1, p. 118-127, 2003.

BRASIL. **Lei nº 7.083**, de 18 de julho de 1989. Altera a redação da Lei nº 4.771, de 15 de setembro de 1965, e revoga as Leis nºs 6.535, de 15 de julho de 1978 e 7.511, de 7 de julho de 1986. Disponível em: <<http://www.ibamapr.hpg.ig.com.br/780389leiF.htm>>. Acesso em: 25 jul. 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Disponível em: <http://portalweb05.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2006.

BRITO, M. N.; AMARANTE JR., O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

BROWN, C. D.; HODGKINSON, R. A.; ROSE, D. A.; SYERS, J. K.; WILCOCKSON, S. J. Movement of pesticides to surface water from a heavy clay a soil. **Pest. Sci.**, v. 43, n. 2, p. 131-140, 1995.

BRUZZONITI, M. C.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E. Preconcentration of contaminants in water analysis. **J. Chromatogr. A**, v. 902, n. 1, p. 289-309, 2000.

BUCHHEIT-JUNKER, A.; WITZENBACHER, W. Pesticide monitoring of drinking water with the help of solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. **J. Chromatogr., A**, v. 737, n. 1, p. 67-74, 1996.

CALDAS, E. D.; COELHO, R.; SOUZA, L. C.; SILVA, S. C. Organochlorine biocides in water, sediment and fish of Paranoá Lake of Brasilia, Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 62, n. 2, p. 199-206, 1999.

CARABIAS-MARTÍNEZ, R.; GONZALO, E. R.; LAESPADA, F. E. M.; SAN ROMAN, F. J. S. Evaluation of surface and ground water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). **J. Chromatogr., A**, v. 869, n. 1/2, p. 471-480, 2000.

CARABIAS-MARTINEZ, R.; RODRIGUEZ-GONZALO, E.; HERRERO-HERNÁNDEZ, E.; SÁNCHEZ-SAN ROMAN, F. J.; PRADO FLORES, M. G. Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography evaluation of pollution due to herbicides in surface and groundwaters. **J. Chromatogr., A**, v. 950, n. 1/2, p. 157-166, 2002.

CARVALHO, D.; GOMES, M. A. HPLC screening and GC/MS confirmation of triazine herbicides residues in drinking water from sugar cane área in Brazil. **Water, Air, Soil Pollut.**, v. 118, p. 329-337, 2000.

CARTER, A. D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Res.**, v. 40, n. 1, p. 113-122, 2000.

CASTILLO, L.; CRUZ, E. de la; RUEPERT, C. Ecotoxicology and biocides in tropical aquatic ecosystems of Central América. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 16, n. 1, p. 41-51, 1997.

CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE. Normas internacionales para calidad del agua de bebida. Disponible em: <<http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacg/e/normas.html>>. Acesso em: 04 dez. 2006.

CEREJEIRA, M. J.; VIANA, P.; BATISTA, S.; PEREIRA, T.; SILVA, E.; VALÉRIO, M. J.; SILVA, A.; FERREIRA, M.; SILVA-FERANDES, A. M. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. **Water Res.**, v. 37, n. 5, p. 1055-1063, 2003.

CHARIZOPOULOUS, E.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Ocorrence of biocides in rain of the Axious River Basin, Greece. **Environ. Sci. Technol.**, v. 33, n. 14, p. 2363-23-68, 1999.

CHORLEY, R. J. The drainage basin as a fundamental geomorphic unit. In: _____. **Water Earth and Man**. London: Mathuen, 1969. p. 77-99.

CLARK, G. M.; GOOLSBY, D. A. Occurrence and load of selected herbicides and metabolites in the lower Mississippi River. **Sci. Total Environ.**, v. 248, n. 2/3, p. 101-113, 2000.

COOKE, R. U.; DOORNKAMP, J. C. Geomorphology. In: _____. **Environmental management**. Oxford: Clarendon, 1990. 401 p.

CUTRIM, A. O. **Hidrogeologia, demanda e consumo de água em Rondonópolis – MT: subsídios para o desenvolvimento urbano sustentável.** 1999. 173 f. Tese (Doutorado em Ecologia e Conservação da Biodiversidade) - Instituto de Biociências, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 1999.

DANIELOPOL, D. L.; GRIEBLER, C.; GUNATILAKA, A.; NOTENBOOM, J. Present state and future prospects for groundwater ecosystems. **Environ. Conserv.**, v. 30, n. 2, p. 104-130, 2003.

DELLE SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for select pollutants. A review. **J. Phys. Chem.**, v. 30, n. 1, p. 1-253, 2001.

DI CORSIA, A.; NAZZARI, M.; RAO, R.; SAMPERI, R.; SEBASTIANI, E. Simultaneous determination of acidic and non-acidic pesticides in natural waters by liquid chromatography – mass spectrometry. **J. Chromatogr., A**, v. 878, n. 1, p. 87-98, 2000.

DIJK, H. F. van; GUICHERIT, R. Atmospheric dispersion of current-use biocides: a review of the evidence from monitoring studies. **Water, Air, Soil Pollut.**, v. 115, p. 21-70, 1999.

DORES, E. F. G. C. **Contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em Primavera do Leste, Mato Grosso.** 2004. 281 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente**, v. 9, p. 1-18, 1999.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMÔNICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso - análise preliminar. **Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

DORES, E. F. G. C.; MONNERAT, R. G. Algodão e proteção ambiental. In: MORESCO, E. (Org.). **Algodão: pesquisas e resultados para o campo**. Cuiabá: FACUAL, 2006. cap. 15, p. 359-388. No prelo.

DUBUS, I. G.; HOLLIS, J. M.; BROWN, C. D. Biocides in rainfall in Europe. **Environ. Pollut.**, v. 110, n. 2, p. 331-344, 2000.

DYSON, J. S.; BEULKE, S.; BROWN, C. D.; LANE, M. C. G. Adsorption and degradation of the weak acid mesotrione in soil and environmental fate implications. **J. Environ. Qual.**, v. 31, n. 2, p. 613-618, 2002.

EL ATRACHE, L. L.; SABBAH, S.; MORIZUR, J. P. Identification of phenyl-N-methylcarbamates and their transformation products in Tunisian surface water by solid-phase extraction liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 65, n. 2, p. 603-612, 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Introdução e histórico. In: _____. **Plataforma Plantio Direto**. Disponível em: <<http://www22.sede.embrapa.br/plantiodireto/IntroducaoHistorico/sistemaPlantioDireto.htm>>. Acesso em: 05 set. 2006.

EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. **Pesticides information profile**. Disponível em: <<http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/pips.html>>. Acesso em: 02 July. 2004.

FAVA, L.; BOTTONI, P.; CROBE, A.; CARACCILO, A. B.; FUNARI, E. Assessment of leaching potential of aldicarb and its metabolites using laboratory studies. **Pest. Manage. Sci.**, v. 57, n. 12, p. 1135-1141, 2001.

FERNANDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A.; CONTRERAS, M.; PEÑUELA, G.; FERRER, I.; BARCELÓ, D. Comparation of various sample handling and analytical procedures for the monitoring of pesticides and metabolites in ground waters. **J. Chromatogr., A**, v. 823, n. 1/2, p. 35-47, 1998.

FERRAZ, E. S. B. A bacia hidrográfica como unidade de estudo, estrutura e processos. In: WORKSHOP DO PROJETO PIRACENA, 2., 1996. Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: CENA, 1996. p. 7.

FERRACINI, V. L.; PESSOA, M. C. Y. P.; SILVA, A. S.; SPADOTTO, C. A. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da Região de Petrolina(PE) e Juazeiro(BA). **Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente**, v. 11, p. 1-16, 2001.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F. ; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá. **Pesq. Agropec. Brás.**, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

FLORES-CÉSPEDES, F.; GONZÁLEZ-PRADAS, E.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; SOCÍAS-VICIANA, M.; UREÑA-AMATE, M. D. Effects of dissolved organic carbon on sorption and mobility of imidacloprid in soil. **J. Environ. Qual.**, v. 31, n. 3, p. 880-888, 2002.

FOMSGAARD, I. Degradation of biocides in subsurface soils, unsaturated zone- a review of methods and results. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v. 58, n. 1/4, p. 231-245, 1995.

FRIGHETTO, R. T. Impacto ambiental decorrente do uso de pesticidas agrícolas. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. (Ed.). **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: EMBRAPA, 1997. cap. 17, p. 415-438.

FURLONG, E. T.; BURKHARDT, M. R.; GATES, P. M.; WERNER, S. L.; GOOSBY, D.; THURMAN, E.; POMES, M.; MEYER, M.; BATTAGLIN, M. Herbicides and their metabolites in rainfall: origin, transport and deposition patterns across the Midwestern and Northeastern United States, 1990-1991. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31, n. 5, p. 1325-1333, 1997.

GARCIA DE LLASERA, M. P.; BERNAL-GONZALEZ, M. Presence of carbamate pesticides in environmental waters from the northwest of Mexico: determination by liquid chromatography. **Wat. Res.**, v. 35, n. 8, p. 1933-1940, 2001.

GARRIDO FRENICH, A.; GIL GARCIA, M. D.; ARREBOLA, F. J.; MARTÍNEZ VIDAL, J. L.; MARTÍNEZ GALERA, M.; LÓPEZ, T. Determination of parts per trillion levels of benzoylurea pesticides in groundwater by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. **Chromatographia**, v. 52, n. 9/10, p. 569-574, 2000.

GEERDINK, R. B.; NIESSEN, W. M. A.; BRINKMAN, U. A. Trace-level determination of pesticides in water by means of liquid and gas chromatography. **J. Chromatogr., A**, v. 970, n. 1/2, p. 65-93, 2002.

GFRENER, M.; MARTENS, D.; GAWLIK, B. M.; WENZL, T.; ZHANG, A.; QUAN, X.; SUN, C.; CHEN, J.; PLATZER, B.; LANKMAYR, E.; KETTRUP, A. Triazines in the aquatic systems of the Eastern Chinese Rivers Liao-He and Yangtse. **Chemosphere**, v. 47, n. 4, p. 455-466, 2002.

GFRENER, M.; WENZL, T.; ZHANG, A.; QUAN, X.; PLATZER, B.; LANKMAYR, E.; KETTRUP, A. Occurrence of triazines in surface and drinking water of Liaoning Province in Eastern China. **J. Biochem. Biophys. Methods**, v. 53, n. 1/3, p. 217-228, 2002.

GHADIRI, H.; ROSE, C. W. Degradation of endosulfan in clay soil from cotton farms of western Queensland. **J. Environ. Manage**, v. 62, n. 2, p. 155-169, 2001.

GIL GARCIA, M. D.; MARTÍNEZ GALERA, M.; BARRANCO MARTÍNEZ, D.; GISBERT GALLEGO, J. Determination of benzoylureas in ground water samples by fully automated on-line pré-concentration and liquid chromatography-fluorescence detection. **J. Chromatogr., A**, v. 1103, n. 2, p. 271-277, 2006.

GIRAUD, D.; VENTURA, A.; CAMEL, V.; BERMOND, A.; ARPINO, P. Determination of traces of pesticides in water by solid-phase extraction and liquid chromatography-ionspray mass spectrometry. **J. Chromatogr., A**, v. 777, n. 1, p. 115-125, 1997.

GOOSBY, D.; THURMAN, E.; POMES, M.; MEYER, M.; BATTAGLIN, M. Herbicides and their metabolites in rainfall: origin, transport and deposition patterns across the Midwestern and Northeastern United States, 1990-1991. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31, n. 5, p. 1325-1333, 1997.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebutiuram na água subterrânea da microbacia do Córrego Espreado, Ribeirão Preto – SP. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente**, v. 11, p. 65-76, 2001.

GRIFFINI, O.; BAO, M. L.; BARBIERI, C.; BURRINI, D.; PANTANI, F. Occurrence of pesticides in the Arno River and in potable water – a survey of the period 1992-1995. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 59, n. 2, p. 202-209, 1997.

HALLBERG, G. R. Pesticide pollution of groundwater in the humid United States. **Agric. Ecosyst. Environ.**, v. 26, n. 3/4, p. 299-367, 1989.

HERNADEZ, F.; BELTRAN, J.; LOPEZ, F. J.; GASPAR, J. V. Use of solid-phase microextraction for the quantitative determination of herbicides in soil and water samples. **Anal. Chem.**, v. 72, n. 10, p. 2313-2322, 2000.

HIRATA, R. C. A. Os recursos hídricos subterrâneos e as novas exigências ambientais. **Rev. IG**, v. 14, n. 1, p. 39-62, 1993.

HOSTETLER, K. A.; THURMAN, E. M. Determination of chloroacetanilide herbicide metabolites in water using high-performance liquid chromatography-diode array detection and high-performance liquid chromatography/mass spectrometry. **Sci. Total Environ.**, v. 248, n. 2/3, p. 147-155, 2000.

INSTITUTO DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO ESTADO DE MATO GROSSO.
Instrução normativa nº 003/05 de 11 de outubro de 2005. Que dispõe sobre normas para plantio e destruição de restos culturais do algodoeiro no Estado de Mato Grosso.
Disponível em:
<http://www.indea.mt.gov.br/arquivos/A_87c268d410e0c1b966d4df9d5960383bLegislacao_Estadual_Algodao.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2006.

IRACE-GUIGAND, S.; AARON, J. J.; SCRIBE, P.; BARCELÓ, D. A comparason of the environmental impact of pesticide multiresidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 55, n. 7, p. 973-981, 2004.

ISENSEE, A. R. Movement of herbicides in terrestrial and aquatic environments. In: PIMENTEL, D. **CRC Handbook of pest management in agriculture**. Boca Raton: CRC Press, 1991. v. 1, p. 651-659.

JEANNOT, R.; SABIK, H.; SAUVARD, E.; GENIN, E. Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters. **J. Chromatogr., A**, v. 879, n. 1, p. 51-71, 2000.

JUNKER-BUCHHEIT, A.; WITZENBACHER, M. Pesticide monitoring of drinking water with the help of solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. **J. Chromatogr., A**, v. 737, n. 1, p. 67-74, 1996.

KAMMERBAUER, J.; MONCADA, J. Biocide assessment in three selected agricultural production systems in the Choluteca River Basin of Honduras. **Environ. Pollut.**, v. 103, n. 2/3, p. 171-181, 1998.

KONDA, L. N.; PÁSZTOR, Z. Environmental distribution of acetochlor, atrazine, chlorpyrifos and propisochlor under field conditions. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, n. 8, p. 3859-3863, 2001.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. A.; ZECH, W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **J. Environ. Qual.**, v. 31, n. 1, p. 256-268, 2002a.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; FENT, G.; ZECH, W.; KUBIAK, R. Fate of ¹⁴C-labeled soybean and corn pesticides in tropical soils of Brazil laboratory conditions. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, n. 16, p. 4619-4627, 2002b.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. A.; WANTZEN, M.; SILVA, C. J.; ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the Northeastern Pantanal Basin, Brazil. **J. Environ. Qual.**, v. 31, n. 5, p. 1636-1648, 2002.

LACORTE, S.; GUIFFARD, I.; FRAISSE, D.; BARCELÓ, D. Broad spectrum analysis of 109 priority compounds listed in the 76/464/CEE council directive using solid-phase extraction and GC/EI/MS. **Anal. Chem.**, v. 72, n. 7, p. 1430-1440, 2000.

LAGANA, A.; BACALONI, A.; DE LEVA, I.; FABERI, A.; FAGO, G.; MARINO, A. Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters. **Anal. Chim. Acta**, v. 462, n. 2, p. 187-198, 2002.

LANCHOTE, V. L.; BONATO, P. S.; CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N. A. G.; MARQUES, P. R. B. O.; NUNES, G. S.; QUEIROZ, M. E. R.; ORLANDA, J. F. F.; SOUSA, H. S. Análise de pesticidas em amostras ambientais oriundos da barragem de Boa Esperança (PI/MA BRASIL): avaliação preliminar. **Pesticidas. R. Ecotoxicol. Meio Ambiente**, v. 12, p. 13-30, 2002.

- LANGENBACH, T.; SCHROLL, R.; SCHEUNERT, I. Fate of the herbicide ¹⁴C-terbuthylazine in Brazilian soils under various climatic conditions. **Chemosphere**, v. 45, n. 3, p. 387-398, 2001.
- LEONARD, R. A. Herbicides in surface waters. In: GROVER, R. **Environmental chemistry of herbicides**. Boca Raton: CRC Press, 1989. v. 1, p. 45-87.
- LOURENCETTI, C.; SPADOTTO, C. A.; SILVA, M. S.; RIBEIRO, M. L. Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente**, v. 15, p. 1-14, 2005.
- LOPEZ-BLANCO, M. C.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Comparasion of solid-phase extraction and solid-phase microextraction for carbofuran in water analyzed by high-performance liquid chromatography-photodiode-array detection. **J. Chromatogr., A**, v. 963, n. 1/2, p. 117-123, 2002.
- LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. Dinâmica de agrotóxicos no ambiente. In: INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE. **Programa de defesa ambiental rural: textos orientadores**. Brasília, DF, 2000. p. 27-44.
- MADHUN, Y. A.; FREED, V. H.; YOUNG, J. L.; FANG, S. C. Sorption of bromacil, chlortoluron and diuron by soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 50, n. 6, p. 1467-1471, 1986.
- MANDAL, A. K.; ADHIKARI, M. Role of organic matter and sesquioxides in the adsorption of pesticides on soils. **J. Indian Soc. Soil Sci.**, v. 43, n. 4, p. 561-567, 1995.
- MAJEWSKI, M. S.; FOREMAN, W. T.; GOOSBY, D. A. Biocides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part I – rain. **Sci. Total Environ.**, v. 248, n. 2/3, p. 201-212, 2000.
- MARQUES, P. R. B. O.; NUNES, G. S.; QUEIROZ, M. E. R.; ORLANDA, J. F. F.; SOUSA, H. S. Análise de pesticidas em amostras ambientais oriundos da barragem de Boa Esperança (PI/MA BRASIL): avaliação preliminar. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente**, v. 12, p. 13-30, 2002.

MATSUSHITA, M.; RUBIRA, A.; SOUZA, N. Persistent organochlorine biocide residues in water, sediments and water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) from the floodplain of High Paraná River, Porto Rico Region, Brazil. **Arq. Biol. Tecnol.**, v. 39, n. 3, p. 701-714, 1996.

MENDAS, G.; DREVENKAR, V.; ZUPANCIC-KRALJ, L. Solid-phase extraction with styrene-divinylbenzene sorbent for high performance liquid or gas chromatographic determination of urinary chloro and methylthiotriazines. **J. Chromatogr., A**, v. 918, n. 2, p. 351-359, 2001.

MICKELSON, S. K.; BOYD, P.; BAKER, J. L.; AHMED, S. I. Tillage and herbicide incorporation effects on residue cover, runoff, erosion, and herbicide loss. **Soil Till. Res.**, v. 60, n. 1/2, p. 55-66, 2001.

MILES, C.; PFEUFFER, R. Biocides in canals of South Florida. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 32, n. 4, p. 337-345, 1997.

MILLS, G. R. Application of an on-line liquid chromatography system for the determination of polar herbicides in drinking water within a routine laboratory. **J. Chromatogr., A**, v. 813, n. 1, p. 63-70, 1998.

MIYAMOTO, J.; COHEN, S. Z. Biocide fate in tropical soils. **Pure Appl. Chem.**, v. 69, n. 6, p. 1349-1371, 1997.

MORRICA, P.; GIORDANO, A.; SECCIA, S.; UNGARO, F.; VENTRIGLIA, M. Degradation of imazosulfuron in soil. **Pest. Manag. Sci.**, v. 57, p. 360-365, 2001.

NAKAGAWA, L. E.; ANDREA, M. M. Degradação e formação de resíduos não extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 35, n. 8, p. 1509-1515, 2000.

NEMETH-KONDA, L.; FÜLEKY, G.; MOROVJAN, G.; CSOKAN, P. Sorption behaviour of acetolachlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. **Chemosphere**, v. 48, n. 5, p. 545-552, 2002.

NOGUEIRA, J. M. F.; SANDRA, T.; SANDRA, P. Multiresidue screening of neutral pesticides in water samples by high performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 505, n. 2, p. 209-215, 2004.

OLIVEIRA JR., R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian Soils. **Weed. Res.**, v. 41, n. 2, p. 97-110, 2001.

OYEBANDE, L.; AYOADE, J. O. The watershed as a unit planning and land development. In: LAL, R.; SANCHEZ, P. A.; CUMMINGS, R. W. **Land clearing and development in the tropics**. Boston: Balkema; Rotterdam, 1986. p. 37-52.

PALMA, G.; SÁNCHEZ, A.; OLAVE, Y.; ENCINA, F.; PALMA, R.; BARRA, R. Pesticide levels in surface waters in an agricultural-forestry basin in southern Chile. **Chemosphere**, v. 57, n. 8, p. 763-770, 2004.

PANSHIN, S. Y.; CARTER, D.; BAYLLES, E. R. Analysis of atrazine and four degradation products in the pore water of the vadose zone, Central Indiana. **Environ. Sci. Technol.**, v. 34, n. 11, p. 2131-2137, 2000.

PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E.; KARPOUZAS, D. G.; PATISIAS, J.; KOTOPOULOU, A.; MILOTHRIDOU, A.; KINTZIKOGLU, K.; VLACHOU, P. The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin in Macedonia, northern Greece. Part I. Monitoring study in the north part of the basin. **Sci. Total Environ.**, v. 321, n. 1/3, p. 127-146, 2004a.

PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E.; KARPOUZAS, D. G.; PATISIAS, J.; KOTOPOULOU, A.; MILOTHRIDOU, A.; KINTZIKOGLU, K.; VLACHOU, P. The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin. Part II. Monitoring study in the south part of the basin. **Sci. Total Environ.**, v. 321, n. 1/3, p. 147-164, 2004b.

PARREIRA, F. V.; PANIAGO, E. B.; CARVALHO, C. R.; AFONSO, R. J. C. F. Avaliação da presença de pesticidas N-metilcarbamatos e seus produtos de degradação nas águas da região de Pará de Minas –MG, Brasil. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente**, v. 11, p. 77-92, jan./dez. 2001.

PICHON, V.; CHARPAK, M.; HENION, M. C. Multiresidue analysis of pesticides using new laminar extraction disks and liquid chromatography and application to the French priority list. **J. Chromatogr., A**, v. 795, n. 2, p. 83-92, 1998.

PINTO, G. M. F.; JARDIM, C. S. F. Use of solid extraction and high-performance chromatography for the determination of triazines residues in water: validation of the method. **J. Chromatogr., A**, v. 869, n. 1/2, p. 463-469, 2000.

PINTO, G. M. F.; JARDIM, C. S. F. Use of solid extraction and HPLC for determination of herbicide multiresidue recoveries in water. **J. Liq. Chrom. Rel. Technol.**, v. 25, n. 7, p. 1093-1101, 2002.

POTTER, T. L.; MARTI, L.; BELFLOWER, S.; TRUMAN, C. C. Multiresidue analysis of cotton defoliant herbicide, and insecticide residues in water by solid-phase extraction and GC-NPD, GC-MS, and HPLC-diode array detection. **J. Agric. Food Chem.**, v. 48, n. 9, p. 4103-4108, 2000.

QUINTANA, J.; MARTÍ, I.; VENTURA, F. Monitoring of pesticides in drinking and related waters in NE Spain with a multiresidue SPE-GC-MS method including an estimation of the uncertainty of the analytical results. **J. Chromatogr., A**, v. 938, n. 1/2, p. 3-13, 2001.

RACKE, K. D. Release of pesticides into the environmental and initial concentrations in soil, water, and plants. **Pure Appl. Chem.**, v. 75, n. 11/12, p. 1905-1916, 2003.

RACKE, K. D.; SKIDMORE, M. W.; HAMILTON, D. J.; UNSWORTH, J. B.; MIYAMOTO, J.; COHEN, S. Z. Biocide fate in tropical soil (technical report). **Pure Appl. Chem.**, v. 69, n. 6, p. 1349-1371, 1997.

RAMSAY, C. A.; COGGER, C. G.; MACCONNELL, C. B. Clean water for Washington: protecting groundwater from pesticide contamination. Disponível em: <<http://cru.cahe.wsu.edu/CEPublications/eb1644/eb1644.html>>. Acesso em: 08 May 2003.

REGITANO, J. B. Propriedades físico-químicas dos defensivos e seu destino no ambiente. In: SIMPÓSIO SOBRE A DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO – ASPECTOS PRÁTICOS E AMBIENTAIS, 2002, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: ESALQ, 2002. p. 40-50.

RESENDE, M.; CURI, N.; RESENDE, S. B. de; CORREA, G. F. **Pedologia**: base para distinção de ambientes. Viçosa: NEPUT, 2002. 338 p.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RUBERU, S. R.; DRAPER, W. M.; PERERA, S. K. Multiresidue HPLC methods for phenyl urea herbicides in water. **J. Agric. Food. Chem.**, v. 48, n. 9, p. 4109-4115, 2000.

SABIK, H.; JEANNOT, R. Stability of organophosphorus insecticides on graphitized carbon black extraction cartridges used for large volumes of surface water. **J. Chromatogr., A**, v. 879, n. 1, p. 73-82, 2000.

SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. **J. Chromatogr., A**, v. 885, n. 1/2, p. 217-236, 2000.

SAFRAS & MERCADO. **Perspectivas da safra 05/06**. Disponível em: <<http://netpro.safra.com.br/forum/viewtopic.php?t=7>>. Acesso em: 25 jul. 2006.

SALAU, J. S.; ALONSO, R.; BATLLÓ, G.; BARCELÓ, D. Application of solid-phase disk extraction followed by gas and liquid-chromatography for the simultaneous determination of the fungicides – captan, captafol, carbendazin, chlorothalonil, ethirimol, folpet, metalaxyl and vinclozolin in environmental waters. **Anal. Chim. Acta**, v. 293, n. 1/2, p. 109-117, 1994.

SECCIA, S.; FIDENTE, P.; BARBINI, D. A.; MORRICA, P. Multiresidue determination of nicotinoid insecticide residues in drinking water by liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 553, n. 1/2, p. 21-26, 2005.

SHENG, G.; JOHNSTON, C. T.; TEPPEN, B. J.; BOYD, S. A. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, n. 6, p. 2899-2907, 2001.

SHERMA, J. Pesticides residues analysis (1999-2000): a review. **J. AOAC Int.**, v. 84, n. 5, p. 1303-1312, 2001.

SILVA, C. M. M. S.; MELO, I. S. Degradação de fungicidas benzimidazóis. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. (Ed.). **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: EMBRAPA, 1997. cap. 6, p. 141-165.

SINGH, B. K.; WALKER, A.; WRIGHT, D. J. Degradation of chlorpyrifos, fenamiphos and chlorothalonil alone and in combination and their effects on soil microbial activity. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 21, n. 12, p. 2600-2605, 2002.

SKARK, C.; ZULLEI-SEIBERT, N. The occurrence of pesticides in groundwater-Results of case-studies. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v. 58, n. 4, p. 387-396, 1995.

SOUTHWICK, L. M.; GRIGG, C.; FOUSS, J. L.; KORNECKI, T. S. Atrazine and metolachlor in surface runoff under typical rainfall conditions in southern Louisiana. **J. Agric. Food Chem.**, v. 51, n. 18, p. 5355-5361, 2003.

SOUZA, M. D.; BOEIRA, R. C.; GOMES, M. A. F. Adsorção e dessorção de diuron em solos tropicais. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente**, v. 10, p. 113-124, 2000.

SPADOTTO, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente**, v. 12, p. 69-78, 2002.

SPADOTTO, C. A.; FILIZOLA, H.; GOMES, M. A. F. Avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas em Latossolo da região de Guairá, SP. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente**, v. 11, p. 127-136, 2001.

SYVERSEN, N.; BECHMANN, M. Vegetative buffer zone as pesticide filters for simulated surface runoff. **Ecol. Eng.**, v. 22, n. 3, p. 175-184, 2004.

TANABE, A.; MITORE, H.; KAWATA, K.; SAKAI, M. New monitoring system for ninety pesticides and related compounds in river water by solid-phase extraction with determination by g as chromatography/mass spectrometry. **J. AOAC Int.**, v. 83, n. 1, p. 61-77, 2000.

TARIQ, M. I.; AFAZAL, S.; HUSSAIN, I.; MUZAFARGARH, D. G. Pesticides in shallow groundwater of Bahawalnagar, Khan and Rajan Pur districts of Punjab, Pakistan. **Environ. Int.**, v. 30, n. 4, p. 471-479, 2004.

THURMAN, E. M.; BASTIAN, K. C.; MOLLHAGEN, T. Occurrence of cotton herbicides and insecticides in playa lakes of High Plains of West Texas. **Sci. Total Environ.**, v. 248, n. 2/3, p. 189-200, 2000.

TOMLIN, C. D. S. (Ed.). **The e-Pesticide Manual**. 12th ed. Famham: British Crop Protection, 2001-2002. Version 2.1. 1 CD-Rom.

VANDECASTEELE, K.; GAUS, I.; DEBREUCK, W.; WALRAEVENS, K. Identification and quantification of 77 pesticides in groundwater using solid phase coupled to liquid-liquid microextraction and reversed-phase liquid chromatography. **Anal. Chem.**, v. 72, n. 14, p. 3093-3101, 2000.

VEGA, A. B.; FRENICH, A. G.; VIDAL, J. L. M. Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 538, n. 1/2, p. 117-127, 2005.

WALLS, D.; SMITH, P. G.; MANSELL, M. G. Pesticides in groundwater in Britain. **Int. J. Environ. Health Res.**, v. 6, n. 1, p. 55-62, 1996.

WATTS, D. W.; NOVAK, J. M.; JOHNSON, M. H.; STONE, K. C. Storm flow export of metolachlor from a coastal plain watershed. **J. Environ. Health, Part B**, v. 35, n. 2, p. 175-186, 2000.

WEI, J.; FURRER, G.; KAUFMANN, S.; SCHULIN, R. Influence of clay minerals on the hydrolysis of carbamate pesticides. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, n. 11, p. 2226-2232, 2001.

YING, G. G.; KOOKANA, R. S. Simultaneous determination of imidacloprid, thiacloprid and thiamethoxam in soil and water by high-performance liquid chromatography with diode-array detection. **J. Environ. Sci. Health, Part B**, v. 39, n. 5/6, p. 737-746, 2004.

ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; GONÇALVES, F. F.; MARTINS, A. F. Development and validation of a high-performance liquid chromatography method for the determination of clomazone residues in surface water. **J. Chromatogr., A**, v. 904, n. 2, p. 257-262, 2000.

ZIMMERMAN, L. R.; THURMAN, E. M.; BASTIAN, K. C. Detection of persistent organic pollutants in the Mississippi Delta using semipermeable membrane devices. **Sci. Total Environ.**, v. 248, n. 2/3, p. 169-179, 2000.