

MARA NILZA TEODORO LOPES

Pesticidas mais empregados na cultura de soja no município de Dourados (MS): determinação em água para consumo humano

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria Lúcia Ribeiro

Araraquara
2006

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à memória de minha mãe, Delfina, que sempre me incentivou a ser uma pessoa de bem e com grandes sonhos, para que as realizações chegassem até mim.

Aos meus filhos, Elizabete e Hugo, pela paciência em me acompanhar pela vida em busca destes sonhos.

À minha família que sempre acreditou em mim.

Ao meu amor, Edivan, que chegou a minha vida para colorir e me dar forças pra continuar.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos recebidas todos os dias de minha vida.

Às professoras Dr^a Maria Lúcia Ribeiro e Dr^a Mary Rosa R. Marchi, pela acolhida e pela orientação maravilhosa em química e na vida, sem as quais não poderia ter levado a bom termo este trabalho.

À Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, pelo afastamento que proporcionou a confecção deste trabalho.

Aos meus colegas de departamento (Departamento de Ciência Biológicas), na presteza em me manter afastada, mesmo com o sacrifício de horas a mais de trabalho.

Aos meus tios, Antonio e Terezinha, que me acolheram e dedicaram um amor incondicional, daqueles que só se encontra nos pais.

Aos meus colegas e amigos que conquistei em Araraquara, que sempre estiveram ao meu lado, me enchendo de carinho, não vou citar nomes, pois não caberiam na folha, mas com certeza eles cabem todos no meu coração, de onde nunca sairão.

A minha amiga e filha mais nova, Marly Eiko Osugi que nunca negou carinho, atenção e trabalho, sem a qual tudo seria mais difícil.

Aos professores do Instituto de Química de Araraquara, pelo crescimento profissional que me proporcionaram com seus conhecimentos.

Ao amigo Sandro Navickiene, pela amizade e ensinamentos, a quem devo grande parte do meu crescimento profissional na área de cromatografia.

Aos funcionários da coordenação de pós-graduação em química e da biblioteca do Instituto de Química da Unesp, pelo atendimento diferenciado que prestam a todos e a mim em especial.

Às funcionárias do Instituto de Química da Unesp, Elaine Jardim e Luciana Polese, pela ajuda incondicional e pelos ensinamentos de química.

À amiga de todos os momentos, Paula Pinheiro Padovese Peixoto, pela acolhida em sua casa e principalmente pela paciência e amizade.

Aos colegas do Câmpus de Dourados (UFMS) pela ajuda em todos os momentos.

Ao Colega e amigo José Carlos Nogueira, pela disponibilidade em ajudar.

ESCOLA

"Escola é...

o lugar onde se faz amigos
não se trata só de prédios, salas, quadros,
programas, horários, conceitos...

Escola é, sobretudo, gente,
gente que trabalha, que estuda,
que se alegra, se conhece, se estima.

O diretor é gente,
O coordenador é gente, o professor é gente,
o aluno é gente,
cada funcionário é gente.

E a escola será cada vez melhor
na medida em que cada um
se comporte como colega, amigo, irmão.
Nada de 'ilha cercada de gente por todos os lados'.
Nada de conviver com as pessoas e depois descobrir
que não tem amizade a ninguém
nada de ser como o tijolo que forma a parede,
indiferente, frio, só.

Importante na escola não é só estudar, não é só trabalhar,
é também criar laços de amizade,
é criar ambiente de camaradagem,
é conviver, é se 'amarrar nela'!

Ora , é lógico...
numa escola assim vai ser fácil
estudar, trabalhar, crescer,
fazer amigos, educar-se,
ser feliz."

Paulo Freire

RESUMO

O uso intensivo de pesticidas em lavouras e pastagens, visando o aumento da produção agropecuária pode gerar resíduo. O destino final destes resíduos é sempre a água, seja por escoamento superficial, subsuperficial ou profundo. Este trabalho teve como objetivo avaliar a contaminação de água por pesticidas usados nas culturas de soja e milho na região da cidade de Dourados/MS. Para tanto, métodos de análise foram otimizados para a determinação de resíduos de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e do seu metabólito 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) por cromatografia líquida de alta eficiência/detector espectrofotométrico (CLAE/UV); de atrazina e de seus metabólitos deisopropilatrazina (DIA), desetilatrazina (DEA) e de trifluralina e de parationa metílica por cromatografia gasosa/detector termiônico específico (CG/DTE) em amostras de água. Os critérios para a seleção destes pesticidas foram a frequência elevada de uso e o risco potencial de contaminação do ambiente aquático. Os procedimentos experimentais envolveram pré-concentração em cartucho de octadecilsilano (C18) e eluição com metanol para os analitos estudados por CLAE/UV e com a mistura acetato de etila:diclorometano (1:1, v/v) para os estudados por CG/DTE. A escolha dos sistemas de solventes foi avaliada com relação ao volume, velocidade de eluição e tempo de secagem do cartucho. O estudo de estabilidade dos pesticidas em cartucho C18 demonstrou ser viável sob temperatura de -20°C por até 21 dias. A recuperação foi realizada em dois níveis de fortificação: para 2,4-D e 2,4-DCF (10 e 30 µg L⁻¹), atrazina, DIA, DEA e parationa metílica (1 e 2 µg L⁻¹) e trifluralina (10 e 20 µg L⁻¹);. Valores médios de recuperação acima de 76% foram obtidos para todos os pesticidas com valores de coeficientes de variação entre 2,1 e 8,2%, com exceção do metabólito DIA, cuja recuperação média foi de 46%. Os limites de detecção estiveram entre 0,011 e 0,12 µg L⁻¹ e os limites de quantificação entre 0,22 e 0,48 µg L⁻¹. Os métodos otimizados foram aplicados a amostras de água coletadas de torneiras de residências particulares, obedecendo à

distribuição da SANESUL na cidade de Dourados/MS e o regime de chuvas da região. Estas amostras foram coletadas em setembro de 2004 e em janeiro e abril de 2005. Não foram detectados resíduos dos pesticidas selecionados nas amostras analisadas. Demonstrando assim, que a atividade agrícola parece não interferir na qualidade da água para os pesticidas estudados, no período investigado.

Palavras chave: pesticidas, EFS, água potável, CG/DTE, CLAE/UV

ABSTRACT

The region of the city of Dourados/MS is an area with a high agricultural production. As consequence of the conditions under which soybean and maize are grown, they are susceptible to pest attack. Therefore, pesticides are extensively used to control pests. However, after their application, pesticide residues may translocate to water bodies. This fact constitutes a health risk because of their toxicity. So, the objective of this work was study the pesticides more intensely used in the soybean and maize crops. For that, analytical methods were optimized to determine 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and its metabolite 2,4-dichlorophenol (2,4-DCF) by high-performance liquid chromatography/UV detector (HPLC/UV); atrazine and their metabolites deisopropylatrazine (DIA), deethylatrazine (DEA), trifluralin, and parathion methyl by gas chromatography/thermionic specific detector (GC/TSD) in water samples. These pesticides were selected because they are the most frequently used in this agricultural area and also due to the contamination potential with relation to the aquatic environment. The procedures involved solid-phase extraction using silica-based cartridge (C18) with methanol for elution of the pesticides studied by HPLC/UV and ethyl acetate:dichloromethane (1:1, v/v) for one studied by GC/TSD. The methods were validated with fortified samples at two concentration levels: for 2,4-D and 2,4-DCF at 30 and 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ for atrazine, DIA, DEA and parathion methyl at 1 and 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ and for trifluralin at 10 and 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. For most of the pesticides the average recoveries were >76% with relative standard deviation less than were bellow 2,1 and 8,2%. However, the recoveries observed for DIA in water were 4%. The stability study of these pesticides demonstrated recovery for all compounds after storage in disposable C18 cartridges at -20°C for 21 days. Detection limits ranged from 0.011 to 0.12 $\mu\text{g L}^{-1}$ and quantification limits between 0.22 and 0.48 $\mu\text{g L}^{-1}$. The analytical procedures were applied to the water samples collected in particular residences

located in the city of Dourados/MS during September/2004 and January and April/2005. These sampling stations were set up based on the SANESUL distribution and the rainfall period. None of the pesticides studied were detected. Thus demonstrating, that the agricultural activity seems not to intervene with the quality of the water for studied pesticides, in the investigated period.

Keywords: pesticides, SPE, drinking water, GC/TSD, HPLC/UV.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição de água no planeta	17
Figura 2: Bacias Hidrográficas do Brasil	21
Figura 3: Microbacia do Rio Dourados	23
Figura 4: Contaminação de águas subterrâneas por diferentes origens	25
Figura 5: Movimento dos pesticidas no ambiente	26
Figura 6: Divisão mundial do mercado de pesticidas em geral em 1992	34
Figura 7: Consumo médio de pesticidas por unidade de área, em alguns países (1995/96)	36
Figura 8: A curva (a) mostra um método bem mais sensível que o da curva (b)	52
Figura 9: Fluxograma do procedimento experimental para análise de resíduo de 2,4-D e 2,4-DCF	63
Figura 10: Fluxograma do procedimento experimental para análise de resíduo de Atrazina, DIA, DEA, Trifluralina e Parationa Metílica	64
Figura 11: Mapa urbano da cidade de Dourados/MS com os pontos alocados na área urbana	67
Figura 12: Recuperação (%) x tempo de congelamento (nível = $30\mu\text{gL}^{-1}$)	82
Figura 13: Recuperação (%) x tempo de congelamento (nível = $10\mu\text{gL}^{-1}$)	83
Figura 14: Recuperação (%) x tempo de congelamento (nível = $2\mu\text{gL}^{-1}$)	83
Figura 15: Recuperação (%) x tempo de congelamento (nível = $1\mu\text{gL}^{-1}$)	84
Figura 16: Curva analítica e de linearidade para desisopropilatrazina (DIA)	108
Figura 17: Curva analítica e de linearidade para desetilatrazina (DEA)	108
Figura 18: Curva analítica e de linearidade para atrazina	108
Figura 19: Curva analítica e de linearidade para trifluralina	108
Figura 20: Curva analítica e de linearidade para Parationa Metílica	109
Figura 21: Curva analítica e de linearidade para ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D)	109
Figura 22: Curva analítica e de linearidade para 2,4-Diclorofenol (2,4-DCF)	109
Figura 23: Temperatura máxima (mx), mínima (mn) e média (md), no ano de 2003 em Dourados/MS (Fonte: estação Climatológica NCA/CPDO/UFMS)	110
Figura 24: Temperatura máxima (mx), mínima (mn) e média (md), no ano de 2004 em Dourados/MS (Fonte: estação Climatológica NCA/CPDO/UFMS)	110
Figura 25: Temperatura máxima (mx), mínima (mn) e média (md), no ano de 2005 em Dourados/MS (Fonte: estação Climatológica NCA/CPDO/UFMS)	111
Figura 26: Precipitação total em Dourados/MS de janeiro/2003 a julho/2005 (Fonte: estação climatológica NCA/CPDO/UFMS)	112
Figura 27: Cromatograma obtido a partir de solução padrão dos pesticidas 2,4-D e 2,4-DCF ($2,0\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), (CLAE/UV) $\lambda = 230\text{nm}$; fluxo = $0,7\text{mLmin}^{-1}$ (FM=metanol:tampão formiato de amônio (60:40, v/v) pH = 4,5)	113
Figura 28: Cromatograma CLAE/UV (230nm) da amostra testemunha para 2,4-D e 2,4-DCF	114

Figura 29: Cromatograma obtido a partir de solução padrão dos pesticidas DIA ($1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$), DEA ($1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$), Trifluralina ($10,1 \mu\text{g.L}^{-1}$), Atrazina ($1,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) e Parationa Metílica ($1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$). (CG/DTE: Tinjetor = 240°C ; Tdetector = 320°C ; Tcoluna = 140°C (1min), $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, 180°C (10min), $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, 260°C (5min))

115

Figura 30 Cromatograma CG/DTE da análise da amostra testemunha para DIA, DEA, Trifluralina, Atrazina e Parationa Metílica

116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores-limite para pesticidas em água potável em alguns países do Continente Americano	31
Tabela 2: Consumo total de pesticidas em algumas culturas no Brasil em quantidade de ingredientes ativos em 1998	35
Tabela 3: Consumo de pesticidas (ingrediente ativo) por unidade de área, em algumas culturas no Brasil em 1998	37
Tabela 4: A evolução do número de ingredientes ativos, produtos comerciais e apresentação de produtos no Brasil, de 1996 a 2000	38
Tabela 5: Métodos publicados de análise de resíduos de pesticidas em água, enfatizando o tipo de extração, a técnica de detecção e quantificação utilizadas e os princípios ativos analisados	39
Tabela 6: Estratégias de amostragem utilizadas para estudos sobre a ocorrência de pesticidas em água	46
Tabela 7: Parâmetros de validação do INMETRO e ANVISA	51
Tabela 8: Parâmetros do <i>screening</i> da USEPA utilizados para avaliar o potencial de contaminação de águas subterrâneas (Sabik, <i>et al.</i> , 2000)	56
Tabela 9: Parâmetros do índice de GUS* para avaliar o potencial de contaminação de águas subterrâneas	57
Tabela 10: Critérios para a avaliação do potencial de contaminação pelo método de Goss	57
Tabela 11: Condições operacionais do sistema CG/DTE para análise de atrazina, DIA, DEA, trifluralina e parationa metílica	61
Tabela 12: Condições operacionais do sistema CLAE/UV para análise de 2,4-D e 2,4-DCF	61
Tabela 13: Concentrações dos pesticidas utilizadas para o estudo de recuperação	65
Tabela 14: Algumas propriedades físico-químicas dos pesticidas estudados e os resultados da aplicação dos modelos: <i>screening</i> da EPA, índice de GUS Goss	71
Tabela 15: Equação da reta, coeficiente de correlação e intervalo linear dos princípios ativos estudados	78
Tabela 16: Tempo de retenção e coeficiente de variação dos princípios ativos estudados	79
Tabela 17: Recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação dos pesticidas analisados	80
Tabela 18: Média de pH e temperatura das amostras coletadas em dois dias consecutivos	85
Tabela 19: Estudos de monitoramento de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas	88
Tabela 20: Algumas propriedades das substâncias estudadas (Anvisa, 2003)	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA – Agência Nacional de águas
 ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
 CEPIS - Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente
 CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Ligada a Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo)
 CLAE/DAD – cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta de arranjo de diodos
 CLAE/EM – cromatografia líquida de alta eficiência com detector de espectrometria de massas
 CLAE/UV – cromatografia líquida de alto desempenho com detector de ultravioleta
 C18 – Fase sólida de octadecil sílica
 CG – cromatografia gasosa
 CG/DCE – cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons
 CG/DFC – cromatografia gasosa com detector fotométrico de chama
 CG/DIC – cromatografia gasosa com detector de ionização de chama
 CG/DNP – cromatografia gasosa com detector de nitrogênio e fósforo
 CG/EM – cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas
 CG/DTE – cromatografia gasosa com detector termiônico específico
 CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
 CPDO – Câmpus de Dourados/MS
 DEA – desetilatrastina
 DIA – desisopropilatrastina
 DL₅₀ – dose letal ou meia vida (50%)
 2,4-D – Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
 2,4-DCF – 2,4-diclorofenol
 ELL – extração líquido-líquido
 EFS – extração em fase sólida
 EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
 USEPA – “Environmental Protection Agency” (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
 FAO – “Food and Agriculture Organization” (Organização para a Agricultura e Alimentação da OMS)
 FDA’s – “U.S. Food and Drug Administration’s” (Alimentos e Drogas de Administração dos Estados Unidos)
 FIOCRUZ – Fundação Osvaldo Cruz
 GUS – “groundwater ubiquity score” (índice de vulnerabilidade de água subterrânea)
 IBGE – Instituto Brasileiro de geografia e estatística
 IGM – Instituto Geológico e Mineiro (Portugal)
 ISO – “International Standard Organization” (Organização Internacional Padrão)
 LD – limite de detecção
 LQ – limite de quantificação
 K_D – coeficiente de adsorção ao solo
 K_{OC} - coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo
 K_{OW} – coeficiente de partição octanol-água
 MEFS – micro-extração em fase sólida
 NCA – Núcleo de Ciências Agrárias
 OMS – organização Mundial da Saúde

SDVB – fase sólida de copolímero de estireno divinil benzeno
SINITOX - Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas
UFMS – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

SUMÁRIO

I INTRODUÇÃO	17
1.1 Água doce no Brasil e no mundo	17
1.2 Região de estudo	20
1.3 Mobilidade dos pesticidas nos compartimentos ambientais	23
1.4 Impactos à saúde e ao ambiente	26
1.5 Legislação	27
1.6 Uso de pesticidas	32
1.6.1 Histórico dos pesticidas	32
1.6.2 Consumo de pesticidas	33
1.7 Análise de pesticidas em água	38
1.8 Amostragem	45
1.9 Validação de métodos analíticos	50
II OBJETIVOS	55
III MATERIAL E MÉTODOS	56
3.1 Seleção dos pesticidas	56
3.1.1 Levantamento dos pesticidas utilizados	56
3.1.2 Análise preliminar do risco potencial de contaminação por pesticidas de águas superficiais e subterrâneas da cidade de Dourados/MS	56
3.2 Dados meteorológicos da região de Dourados/MS	57
3.3 Equipamentos	58
3.4 Reagentes e Solventes	58
3.5 Padrões certificados dos pesticidas	59
3.6 Limpeza da vidraria	59
3.7 Preparo das Soluções	59
3.7.1 Solução Tampão	59
3.7.2 Soluções de Padrões	59
3.8 Condições Operacionais dos Cromatógrafos para Determinação dos Resíduos dos Pesticidas Seleccionados em Matriz de Água	60
3.9 Estudo da Linearidade da resposta do Detector	61
3.10 Métodos Analíticos	62
3.10.1 Método para análise do 2,4-D e 2,4-DCF	62
3.10.2 Método para análise para atrazina, DIA, DEA, trifluralina e parationa metílica	63
3.11 Fortificação das Amostras de Água	64
3.11.1 Procedimento de Fortificação de Água com 2,4-D e 2,4-DCF	64
3.11.2 Procedimento de Fortificação de Água com atrazina, DIA, DEA, parationa metílica e trifluralina	65
3.12 Estudo de preservação de amostra	65
3.13 Amostragem	66
3.13.1 Coleta de amostras	66
3.13.2 Preparação das amostras de água	68
3.14 Análise Quantitativa	68
3.15 Análise dos Resultados	69
3.16 Análise da Amostra Testemunha	69
IV RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1 Levantamento dos pesticidas	70
4.2 Seleção dos pesticidas	70

4.3 Dados meteorológicos de Dourados/MS	72
4.4 Métodos	74
4.4.1 Otimização	74
4.4.1.1 Otimização e Validação do Método para 2,4-D e 2,4-DCF	75
4.4.1.2 Otimização e Validação do Método para atrazina, DEA, DIA, trifluralina e parationa metílica	76
4.5 Intervalo de trabalho	78
4.6 Estudo de recuperação	79
4.7 Aplicação do método	81
4.7.1 Preparo, conservação e análise das amostras	81
4.7.2 Coleta das amostras	84
4.8 Análise das amostras	86
V CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
VI REFERÊNCIAS	91
ANEXOS	100

I INTRODUÇÃO

1.1 Água doce no Brasil e no mundo

Aproximadamente $\frac{2}{3}$ da superfície de nosso planeta é coberta por água. Essa "abundância" aparente tem levado a considerar a água como uma substância de baixo custo, abundante e inesgotável. Contudo, do total de água disponível, apenas uma pequena parte é acessível para o consumo humano, pois: 97,0 % é água salgada (oceanos), 2,4 % é água congelada (pólos) e 0,6 % é água doce (rios, lagos, lençóis freáticos) (Figura 1). Em termos mundiais, desses 0,6% de água doce, 70% são utilizados na agricultura, 22% na indústria e apenas 8% nas cidades, para consumo humano (SPRINGWAY, 2005). No Brasil, a distribuição do consumo de água é um pouco diferente, com 59% destinados à agricultura, 22% em uso doméstico e 19% em uso industrial (SPRINGWAY, 2005). Devido a essa pequena disponibilidade de água doce e ao contínuo crescimento da população mundial, a Organização das Nações Unidas estima que no ano 2025 um terço dos países do mundo terão seu desenvolvimento freado pela falta de água (SPRINGWAY, 2005).

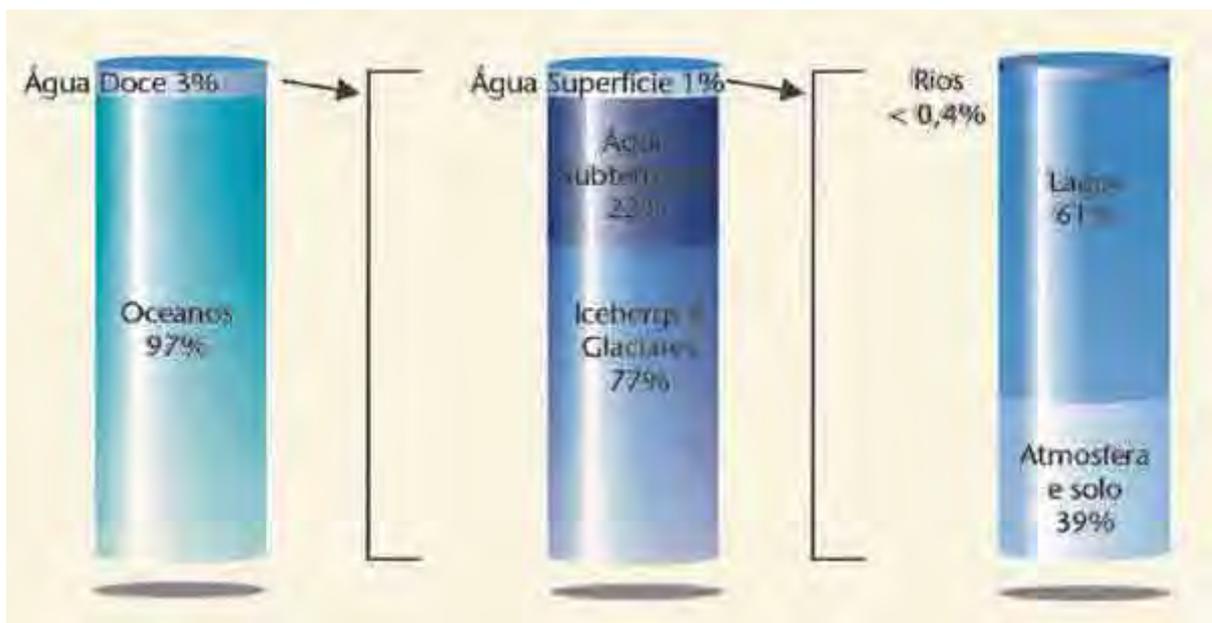


Figura 1: Distribuição de água no planeta (Fonte: INSTITUTO GEOLÓGICO E MINEIRO, 2005).

O Brasil é um país privilegiado porque possui 12% das reservas mundiais de água doce, possuindo uma disponibilidade hídrica de $40.732 \text{ m}^3\text{hab}^{-1}\text{ano}^{-1}$, mas aproximadamente 80% das águas brasileiras estão na Bacia Amazônica, região de menor densidade populacional. O desequilíbrio causado no ciclo de renovação das águas, principalmente de águas superficiais, tem diminuído a quantidade e qualidade de água disponível para o consumo humano (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2005).

As perdas de água são também um problema mundial e particularmente brasileiro; um exemplo claro deste desperdício é que em Israel são empregados 600 m^3 de água para irrigar um hectare por ano, enquanto que no nordeste brasileiro são utilizados 18.000 m^3 , ou seja, 30 vezes mais. Nas cidades, as perdas de água potável não são menores. Estima-se que 40% do volume de água tratada no Brasil sejam perdidos durante a distribuição, devido a vazamentos nas tubulações (SPRINGWAY, 2005).

O aumento populacional não só tornou a água escassa, mas levou à necessidade de aumentar a produção de alimentos, e para isso novas fronteiras agrícolas foram abertas. Terras antes improdutivas, hoje produzem grande quantidade de alimentos. Entretanto, a exigência em produção de alimentos, levou a implantação das monoculturas, tendo como consequência a perda da complexidade, estabilidade e biodiversidade, aumentando assim, a necessidade de maiores quantidades de pesticidas e diferentes formulações. Além disso, o aumento e o uso inadequado destes produtos geram resíduos indesejáveis, cujo destino final é sempre a água, seja por escoamento superficial, subsuperficial ou profundo.

Os pesticidas são substâncias usadas para proteger as culturas agrícolas das pragas, doenças e plantas daninhas, no entanto, podem oferecer riscos à saúde humana e ao ambiente. Seu uso oferece riscos como contaminação dos solos agrícolas, das águas superficiais e subterrâneas, dos alimentos, apresentando, conseqüentemente, riscos a organismos terrestres e

aquáticos e de intoxicação humana pelo consumo de água e alimentos contaminados, assim como o risco de intoxicação ocupacional de trabalhadores e produtores rurais (SPADOTTO, 2004).

A Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO) aponta o Brasil como um dos países que mais utiliza pesticidas nas lavouras. A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) indica um crescimento no consumo de pesticida por hectare de $1\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ para $1,44\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de 1983 à 1993. Em valores econômicos, este aumento foi de 695 para 1.993 milhões de dólares de 1980 a 1999 (ALVES FILHO, 2002). Segundo o mesmo autor, o número de princípios ativos liberados para uso no Brasil também teve um crescimento considerável de 351 para 444, de 1996 a 2000; o número de formulações comercializadas no país em 1998 era de 1952 produtos, o que demonstra a complexidade em se avaliar detalhadamente a quantidade de cada princípio ativo e os efeitos combinados entre os mesmos para estudar o impacto causado ao meio ambiente. O uso intensivo de pesticidas, associado a grande variedade de substâncias autorizadas no Brasil, indicam que os riscos para a saúde e o ambiente não devem ser negligenciados e devem ser estudados mais intensamente.

O panorama econômico da região Centro Oeste do Brasil tem sofrido rápidas mudanças nas últimas décadas, devido aos subsídios fornecidos pelo governo para a agricultura. A instalação de latifúndios vem sendo favorecida com capital suficiente para a exploração dos cerrados, cujas características marcantes são topografia plana, o que favorece a mecanização, e solos ácidos, deficientes em nutrientes, que necessitam de correção com produtos químicos. Estes fatores levaram a instalação de monoculturas em toda a região, principalmente soja, milho e algodão, que são altamente dependentes de insumos agrícolas, incluindo pesticidas (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

1.2 Região de estudo

O Estado de Mato Grosso do Sul está configurado em duas bacias hidrográficas de grande porte, a oeste a do Rio Paraguai, e a leste do Rio Paraná, Figura 2. A micro-bacia do Rio Dourados faz parte da rede hidrográfica do Rio Paraná, situa-se em uma região de intensa exploração agropecuária, favorecida pelas condições edáficas e de relevo. Ali se concentra parcela significativa da população de Mato Grosso do Sul, quer pelas cidades inseridas na bacia, quer pela predominância dos estabelecimentos rurais. Trata-se, portanto, de uma região que vem exercendo forte pressão sobre os ecossistemas, em particular sobre os fatores e processos que interferem na qualidade das águas. Os riscos de degradação hídrica são diversificados, entre os quais se destacam: a ampla destruição da outrora exuberante cobertura vegetal, em especial, das matas ciliares; a utilização generalizada de pesticidas nas lavouras e pastagens e a pequena quantidade de propriedades rurais com práticas de conservação de solo (SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE, 2000).



Figura 2: Bacias Hidrográficas do Brasil (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2004)

A qualidade da água na microbacia do Rio Dourados depende, principalmente, do controle dos resíduos urbanos ribeirinhos nas águas superficiais dos afluentes do rio Dourados, e das atividades agroindustriais. Nesta região, além da tradição de pecuária intensiva, o cultivo de grandes lavouras de soja e milho, cuja principal estratégia no controle de pragas agrícolas, tem sido o uso intensivo de pesticidas.

A microbacia do Rio Dourados possui uma área de 9.205,41 km² e faz parte da sub-bacia do Rio Ivinhema o qual é integrante da bacia do Rio Paraná. Esta bacia situa-se na região sul do Estado de Mato Grosso do Sul, entre as coordenadas geográficas 21°56'36" e 22°38'06" de Latitude Sul e 53°59'57" e 55°57'26" de Longitude Oeste, ocupando uma faixa no sentido oeste-leste desde as imediações da serra de Maracajú até a foz do rio Dourados no Rio Brilhante. O Rio Dourados nasce nas imediações da serra de Maracaju a uma altitude de aproximadamente 700 metros e percorre uma extensão de 374 quilômetros até a sua foz (Figura 3) (SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE, 2000).

A cidade de Dourados está localizada ao sul de Mato Grosso do Sul, há 458 m do nível do mar, sob as coordenadas: 22°10' de Latitude Sul e 54°56' de Longitude Oeste a sede de seu município esta parcialmente inserida na bacia do Rio Dourados; 75% de sua água de abastecimento urbano provém de água superficial e 25% de água subterrânea da microbacia do Rio Dourados (LOPES, 2001).

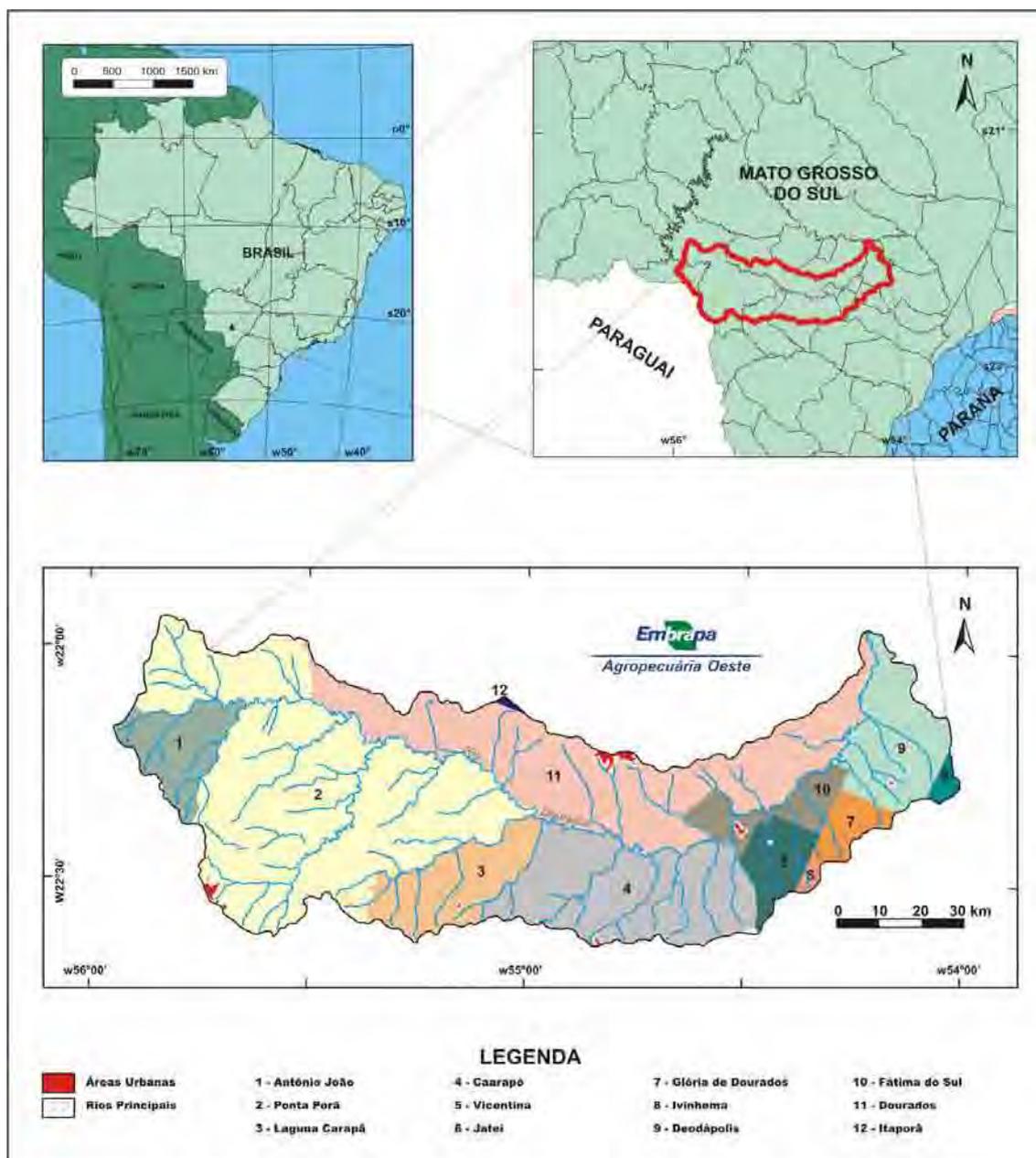


Figura 3: Microbacia do Rio Dourados (Embrapa Agropecuária Oeste)

1.3 Mobilidade dos pesticidas nos compartimentos ambientais

A agricultura tem sido apontada como uma das principais atividades produtivas responsáveis pela degradação do ambiente, principalmente devido à grande extensão de terra utilizada. Com o processo de intensificação da agricultura, ela tornou-se dependente de insumos químicos e físicos, os quais causam impactos negativos nos diferentes compartimentos do ambiente (CAMPANHOLA E BETTIOL, 2003).

Resíduos de pesticidas são encontrados em todos os compartimentos do ambiente, especialmente os pesticidas organoclorados, que, apesar de terem sido proibidos para uso agrícola na década de 1980, ainda são objeto de estudo freqüente devido sua elevada persistência no ambiente, o que justifica a atenção a eles dedicada, mesmo nas avaliações mais recentes (RODRIGUES, 2003).

A água é um excelente solvente e pode conter inúmeras substâncias dissolvidas. Ao longo do seu percurso a água vai interagindo com o solo e formações geológicas, dissolvendo e incorporando substâncias. Por esta razão a água subterrânea é mais mineralizada que a água de superfície. Apesar do solo apresentar excelentes mecanismos de filtragem podendo reter inúmeras partículas e bactérias patogênicas, existem substâncias e gases dissolvidos que dificilmente deixarão a água subterrânea podendo ser responsáveis pela sua contaminação (TOMITA; BEYRUTH, 2002). Considera-se que a água está contaminada quando a sua composição foi alterada de tal maneira que a torna imprópria para um determinado uso. A deterioração da qualidade da água subterrânea pode ser provocada de maneira direta ou indireta, por atividades humanas ou por processos naturais, sendo mais freqüente a ação combinada de ambos os fatores (Figura 4).

De todas as origens de poluição, a poluição agrícola, é a mais generalizada e deletéria na qualidade da água subterrânea. A diferença entre a poluição agrícola e a industrial e urbana, é o fato de apresentar um caráter difuso, ao passo que os outros tipos correspondem a focos pontuais de poluição. Os contaminantes potencialmente mais significativos neste campo são os fertilizantes, pesticidas e indiretamente as práticas de irrigação (INSTITUTO GEOLÓGICO E MINEIRO, 2005).



Figura 4: Contaminação de águas subterrâneas por diferentes origens (Fonte: INSTITUTO GEOLÓGICO E MINEIRO, 2005)

Vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos determinam o comportamento de um pesticida no ambiente. A sua dispersão (ou distribuição no ambiente) pode ser governada por processos de retenção, transformação, transporte e por interação desses processos. Diferenças nas características químicas das moléculas de pesticidas e as condições ambientais, tais como: condições meteorológicas, composição das populações microbianas no solo, presença ou ausência de plantas, localização do solo na topografia e práticas de manejo dos solos, podem também afetar a movimentação dos pesticidas no ambiente (TOMITA; BEYRUTH, 2002).

Em relação à água, embora a agricultura seja apenas uma das inúmeras fontes não-pontuais de poluição, geralmente é apontada como a maior contribuinte para todas as

categorias de poluentes. Os pesticidas podem atingir os corpos d'água de diversas formas como mostra a Figura 5, por transporte, lixiviação ou escoamento superficial.

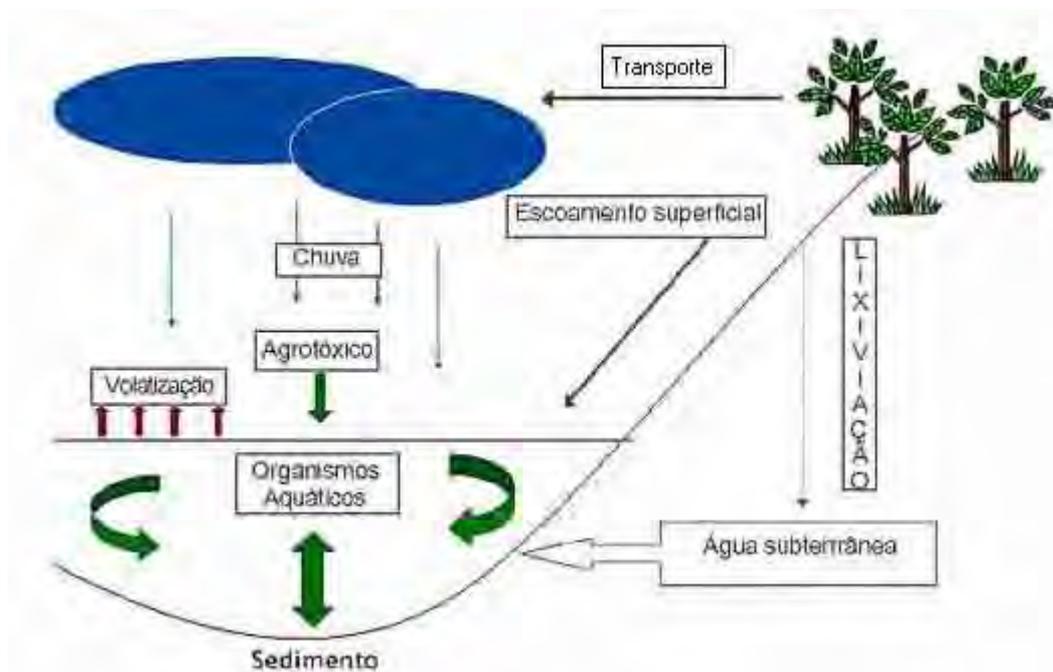


Figura 5: Movimento dos pesticidas no ambiente (TOMITA; BEYRUTH, 2002)

A contaminação do ambiente aquático pode também ocorrer, por acidentes em depósitos ou durante o transporte de pesticidas, ou ainda descarte inadequado de embalagens usadas.

1.4 Impactos à saúde e ao ambiente

A Organização Mundial da Saúde (OMS) em um relatório de 1990 estimava que 50 milhões de pessoas em países em desenvolvimento estavam submetidas a uma elevada exposição a pesticidas, sendo que este número alcançava 500 milhões para baixa exposição. Além disso, os casos de intoxicações crônicas são ainda maiores e os casos de dermatoses foram estimados em 700 mil por ano. Os diagnósticos de câncer podem atingir

cerca de 37 mil por ano e os que causam seqüelas neurocomportamentais estariam em torno de 25 mil casos anuais (ALVES FILHO, 2002).

No Brasil a associação entre o alto consumo e o completo despreparo para a utilização de tecnologia química no contexto atual da agropecuária do país potencializa a probabilidade de ocorrência de danos, os quais se inicia a partir da exposição ocupacional, passa pela exposição ambiental e podem atingir a população em geral, pela contaminação dos alimentos e dos mananciais de abastecimento (ALVES FILHO, 2002).

O Ministério da Saúde, através do Sistema de Informações Tóxico-Farmacológicas (SINITOX) sob a coordenação da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ) e da colaboração da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é uma das poucas fontes de informação sobre notificação de intoxicação por agentes químicos, no entanto este sistema, único no país, só congrega relatos de intoxicações agudas, decorrentes de acidentes, principalmente ocupacionais (SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TÓXICO-FARMACOLÓGICAS, 2005).

1.5 Legislação

O uso mais nobre da água é o abastecimento humano, pois dele depende a sobrevivência da humanidade. Devido à preocupação com os aspectos quantitativos e qualitativos da água, aumentou a necessidade de se estabelecerem leis e normas que regulamentem a utilização desse bem.

A primeira tentativa de disciplinar a exploração das águas superficiais e subterrâneas no Brasil ocorreu em 1934, com o Código das Águas. Entretanto, mais de 60 anos após o estabelecimento deste código, os dispositivos que disciplinam o uso das águas subterrâneas nunca foram realmente aplicados, resultando no extrativismo não controlado,

vigente em grande parte do território brasileiro. O Código das Águas, que não foi totalmente implantado, formulou alguns princípios para o uso múltiplo e para a qualidade dos recursos hídricos. A Constituição Federal de 1988 fez poucas alterações em relação ao Código das Águas. A alteração mais marcante foi à extinção do domínio privado das águas, passando os corpos d'água para o domínio público com sua gestão subordinada à esfera estadual. Antes da Constituição Federal de 1988, as águas subterrâneas tinham seu domínio indefinido.

Em 1995, a reestruturação do Estado criou a Secretaria Nacional de Recursos Hídricos, subordinada ao Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal, com o objetivo de formular e executar o planejamento de recursos hídricos no Brasil. A implementação desta Secretaria foi o ponto de partida para a criação e aprovação da Lei 9.433 da Política Nacional de Recursos Hídricos em 1997. Esta lei é uma tentativa de disciplinar, modernizar e democratizar o uso das águas no Brasil, tanto as superficiais quanto as subterrâneas.

A Portaria nº 36/GM do Ministério da Saúde de 19 de janeiro de 1990 (Brasil, 1990), dispõe sobre os padrões de potabilidade da água para o consumo humano. Ela apresenta os valores máximos permissíveis para características físicas, organolépticas e químicas, bacteriológicas e radioativas. Nesta portaria, encontram-se definidos os valores máximos para alguns pesticidas, no entanto, grande parte destas substâncias não tem mais uso autorizado no Brasil, enquanto que muitos dos pesticidas efetivamente em uso não têm limites definidos nessa legislação (BRASIL, 1990).

O Ministério da Saúde em sua Portaria nº 1.469, publicada em 02 de janeiro de 2001, estabelece valores máximos permissíveis para alguns grupos de pesticidas que não figuravam na Portaria 36, mas só entrou em vigor 24 meses após a sua publicação, ou seja, em janeiro de 2003, em substituição à Portaria nº 36/GM (BRASIL, 2000).

A Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, 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, que em relação aos pesticidas tabelados na Portaria anterior, de janeiro de 2000, não ocorreu nenhuma variação continuando as mesmas substâncias e com os mesmos limites definidos (BRASIL, 2004).

O CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente, na Portaria nº 020/CONAMA, de 18 de junho de 1986, estabelece a classificação das águas em doces, salobras e salinas. De acordo com seus usos preponderantes, são enquadradas em 9 classes, dentro de limites e condições indispensáveis, visando diferentes usos e o equilíbrio ecológico dos corpos de água. Dentre os limites estabelecidos estão indicados limites máximos para alguns pesticidas das classes dos organoclorados, organofosforados e carbamatos (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1986).

Uma atualização do CONAMA (020/86) é a Resolução número 357 de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. As águas doces, salobras e salinas do Território Nacional são classificadas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes, em treze classes de qualidade. Sendo assim distribuídas: águas doces (salinidade $\leq 0,5\%$), divididas em 5 classes; salobras (salinidade $> 0,5\%$ e $< 30\%$) em 4 classes; salinas (salinidade $< 30\%$) em 4 classes (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005)

As distorções apontadas na atual legislação brasileira poderão ser causa de muitos problemas e necessitam de uma reflexão urgente em caráter nacional. A discussão de uma lei nacional de águas subterrâneas deve ser retomada e os estados brasileiros devem começar a discutir legislações estaduais e políticas adequadas a seus problemas específicos no que se refere a contaminações subsuperficiais e proteção dos seus recursos hídricos.

A Comunidade Européia regulamentou os limites máximos de concentração individual e da soma total de pesticidas e produtos tóxicos 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 a 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (AGUILAR, *et al.*, 1996).

Muitos países tais como: Bahamas, Barbados, Belize, Haiti, Jamaica e outros adotam os valores guias da OMS (Organização Mundial de Saúde) como valores para suas normas nacionais. A Tabela 1 apresenta um resumo das normas de vários países do continente americano para água potável em pesticidas (CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE, 2005).

Os países do continente americano que possuem uma legislação própria sobre pesticidas em água, não diferem muito da legislação estabelecida pela OMS, salvo algumas exceções, tais como: bentazona onde no Brasil a legislação indica dez vezes mais que a legislação da OMS; outra grande distorção é a legislação do Canadá que para metoxicloro é 900 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para a OMS e outros países é de apenas 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Se compararmos o continente americano com o continente europeu, onde uma única legislação rege todos os países da Comunidade Européia e os limites estão muito abaixo dos estabelecidos pelos países americanos.

Tabela 1: Valores-limite para pesticidas em água potável em alguns países do Continente Americano.

Pesticidas (μgL^{-1})	Ano	OMS	BRA	EUA	BOL	MEX	VEN	NIC	ARG	CAN
		1995	2004	1998	1997	1988	1998	1994	1994	1995
Alaclor		20	20	0	-	-	-	20	-	-
Aldicarb		10	-	-	-	-	-	10	-	-
Aldrin/dieldrim		0,03	0,03	-	-	-	0,03	0,03	0,03	0.7
Atrazina		2	2	3	-	-	-	2	-	-
Bentazona		30	300	-	-	-	-	30	-	-
Carbofuram		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	-	-
Endossulfan		-	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 de Saúde BRA=Brasil; EUA=Estados Unidos; BOL=Bolívia; MEX=México; VEN=Venezuela; ARG=Argentina; CAN=Canadá Fonte: modificado de Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, 2005

1.6 Uso de pesticidas

1.6.1 Histórico dos pesticidas

O uso de substâncias químicas no controle ou eliminação de pragas datam da antiguidade; as escrituras gregas e romanas de mais de 3000 anos já mencionavam o uso de produtos químicos como o arsênio utilizado no controle de insetos (ALVES FILHO, 2002)

Os produtos inorgânicos a base de flúor, arsênio, mercúrio, selênio, chumbo, bórax e sais de cobre e zinco constituem a primeira geração de pesticidas, os quais foram utilizados na Europa e nos Estados Unidos do século XIX até as três primeiras décadas do século XX (GUERRA E SAMPAIO, 1991).

Estes produtos praticamente não são mais usados, devido a sua alta toxicidade a humanos e animais e a sua persistência no ambiente. A contaminação por metais pesados pode perdurar por até 100 anos e podem ainda contaminar plantas causando um baixo desenvolvimento das mesmas (ALVES FILHO, 2002)

O desenvolvimento de uma síntese orgânica de um produto a base de tiocianato (Lethane 384) em 1932 inaugura a chamada segunda geração dos pesticidas (ALVES FILHO, 2002). A descoberta em 1939 das propriedades inseticidas do organoclorado DDT (Dicloro Difênil Tricloroetano) é tida como um marco revolucionário nas tecnologias até então empregadas no combate às pragas. Essa descoberta desencadeou mudanças relevantes no campo da agricultura e da saúde pública, levando o pesquisador Paul Muller a receber o Prêmio Nobel de fisiologia e medicina no ano de 1948 (PASCHOAL, 1979).

No Brasil a introdução dos pesticidas organoclorados teve início em 1943, quando chegaram às primeiras amostras de DDT (SPADOTTO, 2004). Em 1946 foram introduzidos os inseticidas sistêmicos. Durante os anos de 1954 a 1960, foi intenso o processo de registro de novos produtos junto ao Ministério da Agricultura, o número divulgado era de 2045 produtos registrados no período (ALVES FILHO, 2002).

A terceira geração de pesticidas surgiu na década de 1960, cujas formulações eram a base de semioquímicos (feromônios), os fisiológicos (diflubenzuron), os biológicos (*Bacillus thuringiensis*) e os piretróides (GUERRA E SAMPAIO, 1991).

Estudos nas áreas de entomologia de insetos levaram ao conhecimento da fisiologia destes organismos, o que permitiu o desenvolvimento de produtos que atuassem diretamente no sistema endócrino dos insetos, surgindo assim a quarta geração de pesticidas; um exemplo deste grupo de pesticidas é o methoprene, composto que funciona de forma análoga ao hormônio juvenil interferindo no processo de maturação dos insetos. Estes produtos apresentam algumas vantagens se comparado com os demais, apresentam alta especificidade e alta capacidade de degradação ambiental (ALVES FILHO, 2002).

1.6.2 Consumo de pesticidas

O modelo agrícola do pós-guerra, baseado no uso de agroquímicos (pesticidas, fertilizantes e corretivos), visava à elevação dos índices de produtividade. A partir de 1960, um processo conhecido como a revolução verde foi imposta aos países do terceiro mundo, onde imperava o uso da mecanização agrícola e a utilização maciça de defensivos químicos (SPADOTTO, 2004).

O consumo mundial de pesticidas cresceu numa taxa anual de 10% entre os anos de 1950 e 1980. Mais da metade dos pesticidas produzidos no mundo são consumidos nos Estados Unidos e Europa Ocidental que compreendem cerca de 25% das terras agriculturáveis. No entanto, os países em desenvolvimento detêm 55% das terras cultiváveis no mundo e consomem cerca de 20% dos pesticidas produzidos, Figura 6 (ALVES FILHO, 2002).

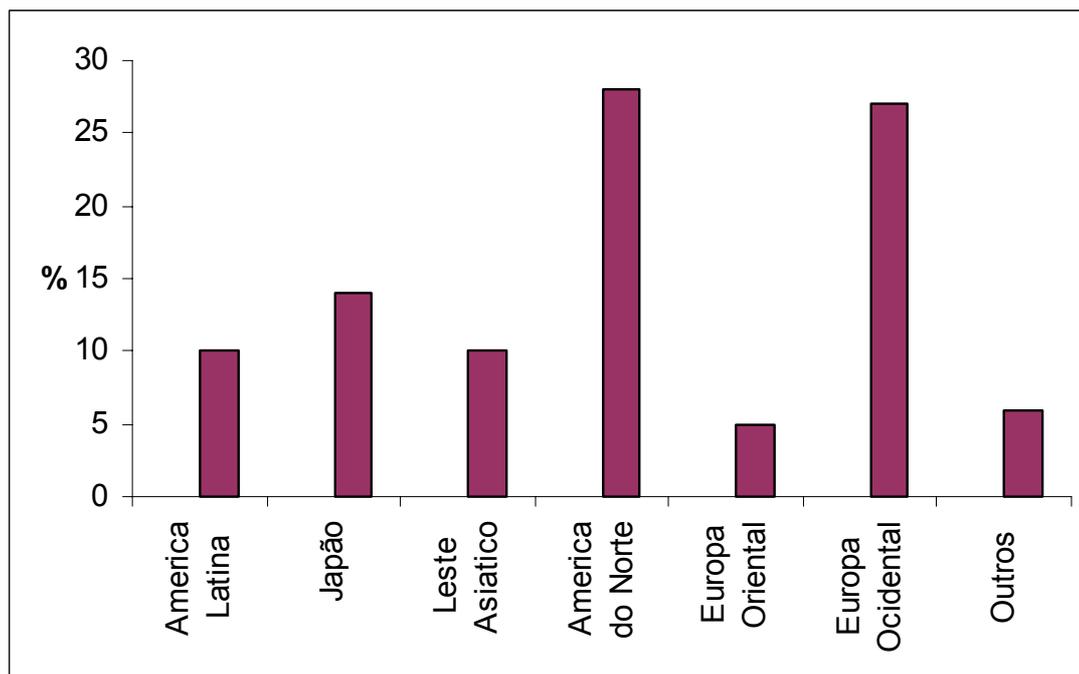


Figura 6: Divisão mundial do mercado de pesticidas em 1992 (Fonte: Alves Filho 2002).

A evolução no consumo de pesticidas no Brasil, mostra um aumento de 276,2% de 1964 a 1991, enquanto que a área plantada cresceu comparativamente no mesmo período em 76%; no entanto, mesmo com este grande aumento no consumo de pesticidas, não houve uma redução drástica nas perdas causadas por pragas e doenças e os ganhos em produtividade foram relativamente restritos. Esses dados demonstram claramente a evidente introdução da política de modernização da agricultura no país na década de 1960, levando o país ao quarto lugar no mercado internacional de pesticidas (CAMPANHOLA E BETTIOL, 2003).

No Brasil os pesticidas têm sido mais usados nas regiões Sudeste (38,9% em 1998), Sul (31,2%) e Centro-Oeste (22,8%). O consumo de pesticidas na região Norte é comparativamente muito pequeno (1,3%), enquanto que na região Nordeste (5,8%) o uso está principalmente concentrado nas áreas de agricultura irrigada, nas quais grandes quantidades de pesticidas são usadas. O consumo de pesticidas na região Centro-Oeste aumentou nas décadas de 70 e 80 devido à ocupação dos cerrados e continua crescendo pelo aumento da área plantada de soja e algodão naquela região. Destaca-se quanto à utilização de pesticidas os

Estados de São Paulo (25,2%), Paraná (16,2%), Minas Gerais (12,1%), Rio Grande do Sul (12,0%), Mato Grosso (9,4%), Goiás (7,6%) e Mato Grosso do Sul (5,5%). As culturas brasileiras com maior consumo de pesticidas são: soja, milho, citros e cana-de-açúcar (Tabela 2) (SPADOTTO, 2004)

Tabela 2: Consumo total de pesticidas em algumas culturas no Brasil em quantidade de ingredientes ativos em 1998.

Cultura	Quantidade (ton)	Participação (%)
Soja	42.015	32.6
Milho	15.253	11.8
Citros	12.672	9.8
Cana-de-açúcar	9.817	7.6
Café	8.780	6.8
Batata	5.122	4.0
Algodão	4.851	3.8
Arroz irrigado	4.241	3.3
Feijão	4.199	3.3
Tomate	3.359	2.6

(SPADOTTO, 2004)

O principal fator de poluição do solo, subsolo e águas doces é a utilização abusiva de pesticidas e fertilizantes nas lavouras. A média anual brasileira é duas vezes superior à do mundo inteiro. Ainda são usados no Brasil produtos organoclorados e organofosforados proibidos, ou de uso restritos em mais de 50 países, devido a sua toxicidade e longa permanência no ambiente. As regiões mais atingidas por esses pesticidas são a Centro-Oeste, a Sudeste e a Sul, responsáveis por quase toda a produção agrícola para consumo interno e exportação. O agente laranja, um desfolhante usado pelos americanos na Guerra do Vietnã para devastar a mata tropical, já foi aplicado por empresas transnacionais na Amazônia, para transformar a floresta em terrenos agropastoris (CONHECIMENTOS GERAIS, 2005)

A cultura da soja, hoje espalhada por quase todas as regiões do país, também faz uso acentuado de organofosforados. A médio e longo prazo esses produtos destroem microorganismos, fungos, insetos e contaminam animais maiores. Eles também tornam as pragas cada vez mais resistentes, exigindo doses cada vez maiores de pesticidas. No homem,

causam lesões hepáticas e renais e problemas no sistema nervoso. Podem provocar envelhecimento precoce em adultos e diminuição da capacidade intelectual em crianças (CONHECIMENTOS GERAIS, 2005)

Segundo Scorza Jr (2005), o consumo de pesticidas no Brasil é de aproximadamente 3,4kg de ingrediente ativo por hectare, ocupando a décima posição em um *ranking* liderado pela Holanda que consome aproximadamente 10 kg de ingredientes ativos por hectare cultivado.

No entanto, existem divergências em números de um trabalho para outro, Campanhola e Bettiol (2003), afirmam que o Brasil ocupa o oitavo lugar em consumo de ingredientes ativos por hectare, Figura 7.

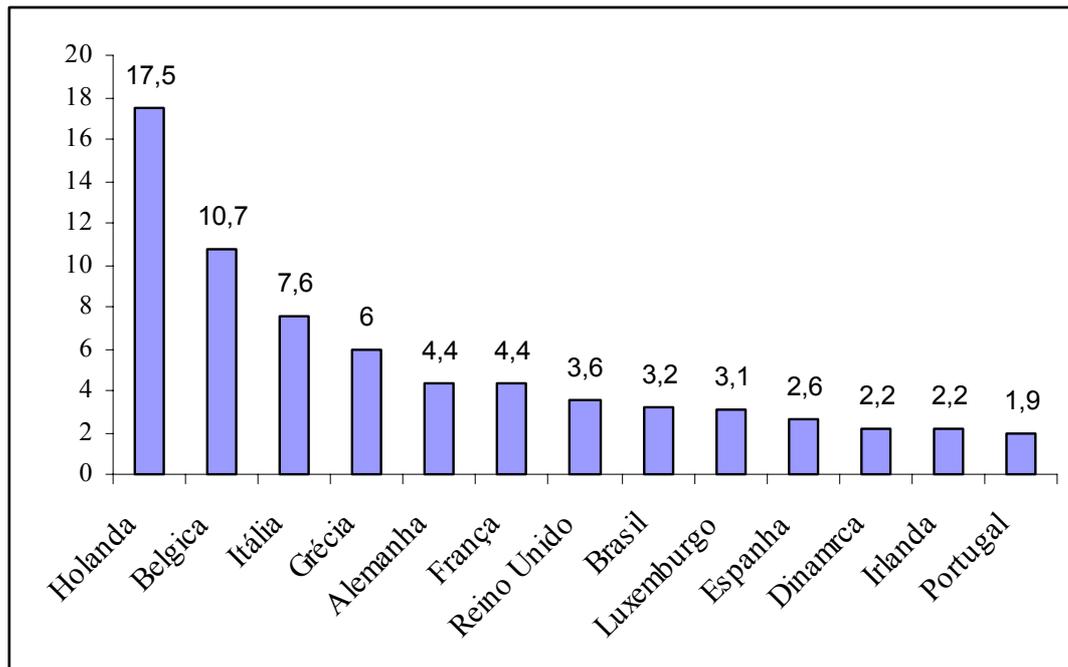


Figura 7: Consumo médio de pesticidas por unidade de área, em alguns países (1995/96). Fonte: Campanhola e Bettiol, 2004.

As culturas com maior potencial de contaminação do ambiente por pesticidas, são as que, ou são cultivadas em grandes áreas como a soja, o milho e a cana-de-açúcar, ou as que utilizam grandes quantidades de pesticidas por área cultivadas, como é o caso do tomate e da batata, Tabela 3.

Tabela 3: Consumo de pesticidas (ingrediente ativo) por unidade de área, em algumas culturas no Brasil em 1998.

Cultura	Quantidade (kg ha ⁻¹)
Tomate	52,5
Batata	28,8
Citros	12,4
Algodão	5,9
Café	4,2
Cana-de-açúcar	2,0
Soja	3,2

(SPADOTTO, 2004)

O consumo de pesticidas no Brasil teve aumento nos últimos anos, tanto em quantidade quanto em número de formulações e princípios ativos autorizados para o uso. Como consequência tem-se um cenário complexo para a avaliação detalhada da quantidade de cada princípio ativo e os efeitos sinérgicos entre os mesmos para estudar o impacto causado ao meio ambiente. A Tabela 4 mostra a evolução em quantidade e número de princípios ativos liberados de 1996 a 2000.

Tabela 4: A evolução do número de ingredientes ativos, produtos comerciais e apresentação de produtos no Brasil, de 1996 á 2000.

Ano	Classe de uso	Ingredientes ativos				Produtos comerciais				Apresentação de produtos comerciais			
		I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
1996	herbicida	13	35	39	15	26	73	72	26	74	239	232	91
	praguicida	40	41	35	18	74	73	55	47	180	202	159	133
	fungicida	12	19	33	18	18	27	61	49	40	62	174	129
	produtos afins	2	3	5	23	2	4	5	34	10	14	13	104
1997	herbicida	14	37	39	14	27	81	73	28	61	247	227	93
	praguicida	40	41	39	20	75	77	60	54	173	206	162	136
	fungicida	12	21	35	18	20	30	61	45	42	64	171	114
	produtos afins	3	5	5	24	3	7	5	34	11	17	13	101
1998	herbicida	15	41	45	17	28	85	84	34	60	240	235	99
	praguicida	41	44	42	22	80	84	68	62	174	212	169	144
	fungicida	14	21	38	23	22	30	62	50	44	61	167	120
	produtos afins	3	5	5	25	5	7	5	39	13	17	13	106
1999	herbicida	15	43	46	18	29	87	89	38	59	241	246	104
	praguicida	44	46	48	26	87	86	76	73	179	205	181	157
	fungicida	13	22	44	24	21	33	67	54	43	64	173	124
	produtos afins	3	5	8	24	5	7	8	40	13	17	16	107
2000	herbicida	19	42	47	18	39	90	92	42	66	244	243	116
	praguicida	42	48	52	25	85	94	84	79	174	216	216	163
	fungicida	125	24	44	24	24	35	69	57	46	66	66	127
	produtos afins	4	7	8	25	6	9	8	41	14	19	19	108

Fonte: Modificado de Alves Filho, 2002

1.7 Análise de pesticidas em água

As técnicas mais comuns de análise de pesticidas são as cromatografias líquida ou gasosa; estão apresentadas na Tabela 5 as técnicas mais utilizadas para a análise de resíduos de pesticidas em água. A eficiência, tanto da cromatografia líquida como da gasosa, depende da coluna empregada e sua sensibilidade esta diretamente ligada ao detector utilizado. A cromatografia líquida de alta eficiência e a cromatografia gasosa, com os mais variados sistemas de detecção, são as mais reportadas pela literatura.

Tabela 5: Métodos publicados de análise de resíduos de pesticidas em água, enfatizando o tipo de extração, a técnica de detecção e quantificação utilizadas e os princípios ativos analisados.

Extração ¹	Deteção ² LD/LQ	Pesticidas analisados	Matriz	Referências
EFS (OASIS) – cartucho (Cond.: 6 mL de acetonitrila e 6 mL de água; fluxo 30 mL.min ⁻¹ Eluição: 2,5 mL de acetonitrila-diclorometano (1:1), fluxo: 1 mL.min ⁻¹)	CG/EM, CLAE/APCI/EM LD 0,002-0,3µgL ⁻¹	70 pesticidas, entre eles as triazinas e seus metabólitos, trifluralina, 2,4-D e parationa	Águas superficiais	Azevedo <i>et al.</i> , (2000)
ELL (1L de amostra extraídas as substâncias neutras com 60 mL de dicloro metano em 3x.) EFS (entre 0,5 e 1 L de amostra passado pelo cartucho de 1 g de C ₁₈ . Cond. 6 mL de metanol e 10 mL de água deionizada. Fluxo: 10 mL.min ⁻¹ Eluente: metanol-água (50:50 v/v))	CLAE/UV/EM LQ 0,2-0,5 ngL ⁻¹	35 pesticidas neutros e 12 pesticidas ácidos	Água superficial e subterrânea	Jeannot <i>et al.</i> , (2000)
MEFS (apolar-poly(dimetilsiloxone) (PDMS) (100 µm), mais polares- poliacrilato (85 µm), carboxen/PDMS (75 µm), carbowax/divinilbenzeno (65µm))	CG/EM LD 0,01-0,06 ngL ⁻¹	Molinato, simazina, atrazina, terbumeton, terbutilazina, terbutrim e bromacil	Água e solo	Hernandez <i>et al.</i> , (2000)
EFS – C18 (2 g de partículas secas foram empacotadas em coluna de polipropileno de 6 mL. cond.: metanol e água, a amostra foi carregada com um fluxo de 7 mL.min ⁻¹ . Depois foi lavada com 10 mL de diclorometano e extraído com metanol)	CLAE/UV Não apresenta LD/LQ	Grupo das triazinas, asulon, tiron, propizamida e iprodione	Água	Matsui <i>et al.</i> , (2000)

(continuação da Tabela 5)

Extração ¹	Deteção ² LD/LQ	Pesticidas analisados	Matriz	Referências
EFS (cartucho ENVI-carb (Supelco) com 0,25 g de carbono negro grafitizado. Cond.: 6 mL de diclorometano e 6 mL de diclorometano-metanol (7:3). Fluxo da amostra- 2-3mL.min ⁻¹ . eluente: 1) 3 mL de acetato de etila, 2) 8 mL de diclorometano/metanol (7:3). Foi passado pela coluna de Na ₂ SO ₄ para retirada de água)	CG/EM Não apresenta LD/LQ	Atrazina e 7 metabólitos	Água	Panshin <i>et al.</i> , (2000)
EFS - (cond.: 5 mL de metanol, 5 mL de acetato de etila, 5 mL de metanol e 5 mL de água. Depois da adsorção o cartucho foi seco em vácuo por 15 min. Eluição: com 5 mL de metanol e 5 mL de acetato de etila.	CLAE/DAD LDequipamento 0,01-0,1 µgL ⁻¹	Triazinas e seus metabólitos	Água superficial e subterrânea	Carabias- Martínez <i>et al.</i> , (2002)
EFS - (cond.: 5 mL de acetato de etila, 5 mL de metanol e 5 mL de água destilada, numa vazão de 2mLmin ⁻¹ . Depois da adsorção o cartucho foi seco em vácuo de 5-10min. Eluição: com 2 mL de acetato de etila. O extrato foi seco até aproximadamente 30 µL sob nitrogênio.	CG/EM LDequipamento 0,05 ng/injeção	Herbicidas triazinas	Água superficial	Ma, <i>et al.</i> , (2003)
MEFS-PDMS/DVB em 3 formas comerciais, condicionadas conforme indicações do fabricante e a extração feita pela inserção direta da fibra na amostra.	CG/DCE e DTE LD 0,0005-0,80µgL ⁻¹	Organoclorados, organofosforados, peritróides e triazinas	Água	Gonçalves; Alpedura, (2002)

(continuação da Tabela 5)

Extração ¹	Deteccção ² LD/LQ	Pesticidas analísados	Matriz	Referências
EFS (C18 e PS/DVB-disco) (cond.: 10 mL de acetona, 10 mL de metanol, sob vácuo, o disco não foi seco. Eluente: 2 x 10 mL de diclorometano:acetato de etila (1:1 v/v). o solvente foi evaporado sob N ₂ até 0,5 mL)	CG/ EM, DFC e DCE LD 0,0001-0,005µgL ⁻¹	Alacloro, atrazina, simazina, trifluralina e outros herbicidas. Monocrotofós, parationa etílica e metílica, malationa e outros inseticidas	Água superficial, subterrânea e de chuva	Albanis <i>et al.</i> , (1998)
EFS-SDB (cond.: 3 mL de acetato de etila, 3 mL de metanol e 6 mL de água. 500mL de amostra com 5 mL de metanol. Eluição: 2 x 2,5 mL de acetato de etila, coletado sobre isooctano, seco em N ₂ e retomado em isooctano)	CG/EM LDmétodo 0,005-0,060µgL ⁻¹	Atrazina, DIA, DEA, trifluralina, simazina entre outros	Água de rio, subterrânea e tratada	Quintana <i>et al.</i> , (2001)
EFS-C18 (cond: 10 mL de metanol e 10 mL de água, depois de passada a amostra o cartucho foi enxaguado com 5 mL de água e seco por 5 min sob vácuo. Eluição: 1 mL de metanol, o solvente foi seco sob N ₂ e redissolvido em 0,5 mL de fase móvel)	CLAE/UV-Vis LDmétodo 0,0098-0,034µgL ⁻¹ LQmétodo 0,024-0,10µgL ⁻¹	Cyanazina, simazina, atrazina e ametrina	Água	Pinto & Jardim, (2000)
EFS-carbograph (eluição: herbicidas básico/neutro- 2 mL de metanol e 8 mL de clorometileno:metanol (80:20). Herbicidas ácidos- 8 mL de clorometileno:metanol (80:20) acidificado com ácido fórmico)	CLAE/ESI-EM LDmétodo 3-10ngL ⁻¹ LQmétodo 30ngL ⁻¹	14 pesticidas básicos e neutros e 21 ácidos	Água potável	D'Ascenzo <i>et al.</i> , (1998)
EFS-C18 (cond.: 10 mL de metanol e 10 mL de água, depois de passada a amostra o cartucho foi seco por 5 min. Eluição: 1 mL de metanol, o solvente foi evaporado sob N ₂ e redissolvido em 1 mL da fase móvel) Cartucho	CLAE/UV-Vis	Linurom, diurom, atrazina, 2,4-D, simazina, cianazina e bentazom	Água	Pinto & Jardim, (2002)

(continuação da Tabela 5)

Extração ¹	Deteção ² LD/LQ	Pesticidas analisados	Matriz	Referências
EFS-PS/SDB SAX (para cada adsorvente foi feito um tipo de condicionamento. Eluição: 5 mL de metano-ácido nítrico) Cartucho	CL/UV-Vis	Herbicidas ácidos	Água	Menor- Higueruelo <i>et al.</i> , (2002)
EFS-SDB cartucho (cond: 5 mL de metanol e 10 mL de água a pH 1. Eluição: foram testados vários solventes de eluição) EFS-C18 disco (o mesmo procedimento foi usado para o disco) ELL (200 mL de amostra foi extraído com (50 ml + 25 mL) de diclorometano)	CLAE/UV-Vis CG/EM Não apresenta LD/LQ	Herbicidas ácidos e Bentazona	Água destilada	Thorstensen <i>et al.</i> , (2000)
EFS-carbograph 1 (cond.: 20 mL de água acidificada com HCl (10 mM), 5 mL de metanol, 7 mL de diclorometano:metanol (80:20), 3 mL de metanol, 10 mL de água. Eluição: 8 mL de diclorometano:metanol acidificado com ácido fórmico (50 mM)	CLAE/EM-EM LD 1-75ngL ⁻¹	Amidosulfuro m, bentazona, bifenoxi, clodinafop- propargil, 2,4- D, MCPA, metasulam	Água	Laganà <i>et al.</i> , (2002)
EFS-C18 (cond.: 5 mL de acetato de etila, 5 mL de metanol, 20 mL de água ultra pura acidificada. Eluição 2 mL de metanol, o eluente foi acidificado com 300µL de água acidificada) Cartucho	CLAE-EM	Herbicidas ácidos	Água	Incorvia Mattina (1991)
EFS-C18 (os discos foram cond.: 10 mL de acetona por 3 h. Eluição: 2 x 5mL de diclorometano:acetato de etila (1:1, v/v), as frações foram evaporadas até 4 mL em rotaevaporador e depois em N ₂ até 0,5 mL, o resíduo foi redissolvido em 2 mL de <i>n</i> -hexano e depois evaporado a um volume final de 1 mL)	CG/DFC e EM LD 0,005-0,08µgL ⁻¹	25 pesticidas	Água	Albanis; Hela (1995)
EFS-C18 (cond: com hexano e acetona. Eluição: 3 mL de hexano:acetona (1:1). O extrato foi concentrado em rota evaporador) Cartucho	CG/DCE Não apresenta LD/LQ	8 pesticidas	Água	Filizola <i>et al.</i> , (2002)

(continuação da Tabela 5)

Extração ¹	Deteção ² LD/LQ	Pesticidas analisados	Matriz	Referências
EFS-C18 (cond.: 10 ml de acetona, 10ml de metanol e 10 mL de água deionizada acidificada (pH<2). Eluição 2,5 mL de metanol, evaporado com corrente de N ₂)	CG-EM	Pesticidas ácidos	Água	Heberer, <i>et al.</i> , (1995)
MEFS-PDMS (condicionada por 3 h a 240°C com o <i>split</i> aberto para remover algum contaminante que possa causar ruído na linha de base)	CG-DFC e CG-EM LD 0,003-0,080µgL ⁻¹	23 pesticidas, entre eles, trifluralina, atrazina, paration metil	Água	Lambropoulou, <i>et al.</i> , (2002)
EFS-C18 (cond.: 10 mL de metanol e 10 mL de água Millipore-Q acidificada ente pH 2,4-2,6 com HCl, depois de percolada a amostra o cartucho foi seco por 5 min e centrifugado por 15 min. Eluição 2 x 2 mL de metanol o volume foi ajustado a 10 mL com metanol)	CG-EM LD 0,02-0,05µgL ⁻¹	Herbicidas ácidos	Água	Vink; van der Poll, 1996
EFS-C18 (cond.: 10 mL acetona, 10 mL de metanol e 10 mL de água dionizada (pH<2). Eluição: 2,5 mL de metanol)	CG-EM	Herbicidas ácidos	Água	Butz, <i>et al.</i> , 1994
EFS- C18 (cond: 5 mL de metanol e 5 mL de água. Eluição: 2x4 mL de metanol)	CL-EM LD 0,53-14,79ngL ⁻¹	Estrogênio, bifenol e pesticidas(atrazina, simazina, desetilatraxina, isoproturom e diurom)	Água natural	Rodriguez-Mozaz, <i>et.al.</i> , 2004
EFS-cartucho polimérico OASIS (cond: 6mL de diclorometano, 6mL de acetoneitrila, e 6mL de água. Eluição: 2,5mL de acetoneitrila-diclorometano 1:1)	CG-EM LDmétodo 0,0004-0,2µgL ⁻¹	Dez pesticidas entre eles a atrazina	Água natural	Azevedo, <i>et.al.</i> , 2004
EFS-C18 (Eluição: 5 mL de acetato de etila)	CG-EM Não apresenta LD/LQ	pesticidas	Água subterrânea	Papadopoulou-Mourkidou, <i>et.al.</i> , 2004a
EFS-C18 (Eluição: 5 mL de acetato de etila)	CG-EM Não apresenta LD/LQ	Carbofurano, atrazina, alaclor, prometrine e propanil	Água subterrânea	Papadopoulou-Mourkidou, <i>et.al.</i> , 2004b

(continuação da Tabela 5)

Extração ¹	Deteção ² LD/LQ	Pesticidas analisados	Matriz	Referências
ELISA, MEFS e EFS	CG-DCE LD 0,005-1µgL ⁻¹			Dalvie, et. al., 2005

¹ELL – extração líquido-líquido; EFS – extração em fase sólida; MEFS – micro extração em fase sólida; DVB – divinilbenzeno; PS– poliestireno; SDB – estirenodivinilbenzeno; ²CG – cromatografia a gás; EM- detector de espectrometria de massas; DCE – detector de captura de elétrons ; DAD – detector de ultravioleta tipo arranjo de diodos; CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência; Cond. - condicionamento

Segundo a Tabela 5 uma das técnicas mais utilizada para a pré-concentração de pesticidas em matriz água, de pesticidas das mais variadas classes, tem sido a extração em fase sólida (EFS). O adsorvente C18 tem sido muito utilizado ultimamente (JEANNOT, *et al.*, 2000; MARTINEZ, *et al.*, 2000; ALBANIS, *et al.*, 1998; PINTO e JARDIM, 2000 e 2002; MATSUI, *et al.*, 2000; RODRIGUES-MOZAZ, *et al.*, 2004), apesar de ser crescente o uso dos poliméricos (MARTINEZ, *et al.*, 2000; CARABIAS- MARTINEZ, *et al.*, 2002; ALBANIS, *et al.*, 1998; QUINTANA, *et al.*, 2001; AZEVEDO, *et al.*, 2000). Ultimamente o utilização da micro extração em fase sólida (MEFS) tem aumentado principalmente para os pesticidas mais voláteis (GONÇALVES E ALPENDURA, 2002; HERNANDES, *et al.*, 2000).

Os solventes utilizados para extração ou dessorção dos pesticidas adsorvidos a fase sólida, são utilizados de acordo com a fase sólida e o composto estudado, os mais utilizados são: acetato de etila (PANSIN, *et al.*, 2000; QUINTANA, *et al.*, 2001; MARTINEZ, *et al.*, 2000; CARABIAS- MARTINEZ, *et al.*, 2002; ALBANIS, *et al.*, 1998), metanol (JEANNOT, *et al.*, 2000; MATSUI, *et al.*, 2000; ALBANIS, *et al.*, 1998), diclorometano (MATSUI, *et al.*, 2000; ASCENZO, *et al.*, 1998), tanto em combinações de sistemas de solventes quanto isoladamente.

Os detectores mais utilizados são: espectrometria de massa (AZEVEDO, *et al.*, 2000; JEANNOT, *et al.*, 2000; PANSIN, *et al.*, 2000; ALBANIS, *et al.*, 1998), captura de eletros (GONÇALVES e ALPADURA, *et al.*, 2002; ALBANIS, *et al.*, 1998), termiônico específico

(GONÇALVES e ALPADURA, *et al.*, 2002), UV (JEANNOT, *et al.*, 2000; PINTO e JARDIM, 2000) entre outros.

1.8 Amostragem

A amostragem tem importância fundamental no monitoramento ambiental, não se restringindo apenas a coleta das amostras a serem analisadas; envolve o planejamento das atividades desde o campo até o laboratório. O conhecimento do local e a utilização de equipamentos adequados para a coleta de amostras nos pontos e momentos mais representativos, assim como os métodos de preservação das amostras precisa vir de encontro com o planejamento e objetivos desejados (SPADOTTO, *et al.* 2004).

A estratégia de amostragem precisa ser planejada criteriosamente antes que o programa de monitoração ambiental seja instalado e deve ser apropriada aos objetivos do estudo. A seleção de locais e de tempos da amostragem é uma parte importante desta estratégia, e deve, conseqüentemente, ser baseada em princípios racionais. Aspectos hidrogeológicos, topográficos, agrícolas, industriais, e outros podem ser usados para esta finalidade; a mera acessibilidade do local pode ser um dado importante no planejamento, dependendo do alvo do estudo a ênfase seria posta sobre locais típicos (EGLI, *et al.*, 2003)

Todas as considerações feitas na estratégia de amostragem são relevantes e devem ser relatadas. A descrição adequada da posição de local da amostragem e sua seleção, o local deve ser indicado se possível pela longitude e latitude. Um mapa pode ser muito útil na visualização dos locais. Adicionalmente, para a maioria de tipos da amostra, o local exato da amostragem deve ser especificado indicando a profundidade ou a altura em referência à superfície ou ao nível de mar (EGLI, *et al.*, 2003).

A literatura consultada, nem sempre tem o cuidado de especificar ou de detalhar o método de amostragem utilizado, para que possa facilitar a consulta nesta área, na Tabela 6

são apresentados alguns parâmetros de estratégias de amostragem utilizadas em alguns trabalhos consultados.

Tabela 6: Estratégias de amostragem utilizadas para estudos sobre a ocorrência de pesticidas em água

Matriz	Estratégia de amostragem	Amostragem/amostras	Método de análise	Referencia
Água subterrânea usada em abastecimento público	Não apresenta uma estratégia de amostragem	Coletadas após o escoamento de 30 min, em frascos e guardadas no escuro a 4°C	CLAE/EM	D'Ascenzo, <i>et al.</i> , 1998
Água superficial	Coletas feitas uma vez por semana de janeiro de 1993 a dezembro de 1997, em alguns rios de 1-4 vezes por semana, não fala como foi feita a coleta.	Sistema de amostragem bem detalhado, épocas de coleta e mapa da área. Amostras de 5 L em frascos de vidro.	CG/EM	Sudo, <i>et al.</i> , 2002
Água superficial e subterrânea	Não descreve a estratégia de amostragem, foram 62 amostras de água superficial e subterrânea	Não descreve a amostragem, amostras de 0,5 a 1 L nas EFS e ELL	CLAE/EM	Jeannot <i>et al.</i> , 2000
Água superficial e subterrânea	Dois épocas de amostragem, entre jun.-set. e out-dez de 1998; 15 amostras na primeira coleta e 8 na segunda	Amostras coletas em frasco de vidro de 1 L, as análises foram realizadas em até 4 dias depois da coleta, não tem descrição da amostragem	CLAE/UV	Martinez <i>et al.</i> , 2000
Água de rio	43 diferentes sítios de amostragem em Portugal, amostras coletadas todo mês de abril a Julho	Amostras de 1 L em frasco âmbar de vidro, nenhuma descrição da amostragem	CG/EM e CLAE/EM	Azevedo. <i>et al.</i> , 2000
Água superficial, subterrânea e de mar	Sem descrição da amostragem, as amostras de rio, subterrânea e de mar foram coletadas apenas em setembro de 1999	Descrição superficial das amostras e nenhuma descrição da amostragem	CG/DCE e CG/EM	Lambropoulou, <i>et al.</i> , 2000

(continuação da Tabela 6)

Matriz	Estratégia de amostragem	Amostragem/amostras	Método de análise	Referencia
Água de chuva e ar	Amostras de chuva coletadas semanalmente quando havia muita precipitação, 16 amostras em sitio urbano e 15 na área agrícola no anos de 1995.	Amostras detalhadamente tratadas	CG/EM	Coupe, et al., 2000
Água superficial e subsuperficial de canal de drenagem em campos de algodão	As amostras de água foram coletadas com dois tipos de coletor: "Watershed Z" e "dustpan". Amostradores contínuos de 24 a 72 hs de amostragem. Foram analisadas 31 amostras de água superficial e subsuperficial nos canais de drenagem dos campos de algodão	Descrição do preparo da amostra	CG/DNP e CLAE/DA D	Potter, <i>et al.</i> , 2000
Água superficial e solo	Amostras coletadas durante dois meses, abril e maio de 1996. nos canais a uma profundidade de 1-2 metros	Amostras mantidas em frasco de vidro de 5 L, mantidos a 10 °C por no máximo 10 dias até a análise.	CG/EM	El-Kabbany, <i>et al.</i> , 2000
Água superficial e subterrânea	Todas as amostras foram coletadas no ano de 2000, em vários pontos, água tratada, superficial e subterrânea (em poços)	Amostras coletas em frasco âmbar de vidro Pyrex de borosilicato de 2 L. Estocadas a 4°C depois da amostragem	CG/EM	Quitana, <i>et al.</i> , 2001
Água superficial	Amostras de água de rio foram amostras mensalmente de janeiro a dezembro de 2000, em seis pontos, 72 amostras foram analisadas	Amostras de 2,5L, coletadas em frasco de vidro, estocadas a 4°C extraídos em até 48 hs	CG/EM	Lambropoulou, <i>et al.</i> , 2002

(continuação da Tabela 6)

Matriz	Estratégia de amostragem	Amostragem/amostras	Método de análise	Referencia
Água potável, drenagem e de rio	Água potável foi coletada na torneira do laboratório, depois de escoar cerca de 10 min. Para água superficial e de drenagem, foi utilizado um amostrador (4900 Priority Contaminant Sampler, Manning Products, TX)	Foram utilizados amostras de 2L para água potável e 1L para água de drenagem e de rio. As amostras foram tomadas em 3 pontos de amostragem em uma área da Itália de intenso cultivo de grãos	CLAE/EM-EM	Laganà, <i>et al.</i> , 2002
Água superficial e subterrânea	Água subterrânea foram amostradas em sete pontos na região de agricultura e em varias bombas na região de industria, foram coletadas em bombas de mão (Mark II) instalada pelo governo da Índia. Sete locais de amostragem de água superficial do rio Ganges ao longo de 35 km. A amostragem foi realizada em junho e dezembro/2003	As amostras foram coletadas em frasco de polietileno esterilizado de 2L, água nas bombas foram coletadas depois de escoar de 30 a 40 L. Amostras em duplicata foram coletadas em cada ponto de amostragem. As amostras foram estocadas a -20°C até a análise (até 48h depois).	CG/DCE	Sankararana krishnan, <i>et al.</i> , 2005
Água superficial	Foram amostrados água do Rio Paraíba do Sul em duas cidades, Campos dos Goitacás e Rezende, no estado do Rio de Janeiro, seis pontos de amostragem, um a montante de cada cidade, um em cada cidade e um a jusante. Amostrado em julho e outubro/2001 e março/2002	Amostras de 1L foram tomadas em frascos âmbar em uma profundidade de 20cm e mantidas a 4°C no escuro até a análise	CG/EM	Azevedo, <i>et al.</i> , 2004

(continuação da Tabela 6)

Matriz	Estratégia de amostragem	Amostragem/amostras	Método de análise	Referencia
Água superficial, subterrânea e destilada	As amostras de água foram coletadas no verão de 1993, nos rios Louros e Nestos, o lago Pamvotis, o golfo de Amvrakikos e o mar de Ioanian	Não específica coleta de amostra e quantidade, apenas tratamento das amostras	CG/DTC e CG/EM	Albanis e Hela, 1995
Água potável	Amostras da água do rio antes do tratamento e depois de cada fase do tratamento na estação de água da cidade de Barcelona foram coletadas mensalmente de fevereiro a agosto de 2002	Não específica quantidade nem como foi feita a coleta da amostra, apenas o tratamento da mesma	CLAE/EM	Rodriguez-Mozaz, <i>et al.</i> , 2004
Água superficial, subterrânea e de chuva	Oito pontos de água superficial, amostrados mensalmente de maio/96 a abril/97. Água de poço forma coletadas em junho e setembro/96 e em janeiro e março/97, os poços tinham profundidade de 25 a 70m	Não específica como foi feita a coleta. Um volume de 2,5L foi coletado em frascos âmbar em cada sitio de amostragem	CG/EM, CG/DTC, CG/DCE	Albanis <i>et al.</i> , 1998
Água superficial e subterrânea	Amostragem de água superficial foi feita no Ribeirão Jardim e na represa da Fazenda Macaúba. Água de poços artesianos do aquífero Guarani. Foram instalados três piezômetros para medir oscilação do lençol subsuperficial e fazer amostragem de água, na cabeceira do córrego da Fazenda Macaúba.	Águas superficiais coletadas diretamente ou com amostrador Van Dorf de 21 em 21 dias de janeiro/1995 até julho/1997, para água subterrânea, nos poços coletadas duas vezes neste período e nos piezômetros foram amostrados de 21 em 21 dias como a água superficial	CG/DCE	Filizola, <i>et al.</i> , 2002

Os trabalhos descritos na literatura nem sempre adequam seu planejamento amostral e a coleta das amostras aos seus objetivos; poucos trabalhos trazem o delineamento e a forma de coleta das amostras descritos em detalhes, não existem especificações claras de técnicas de amostragem e equipamentos utilizados.

1.9 Validação de métodos analíticos

A validação deve ser realizada para assegurar as características de desempenho de um método e demonstrar que o método é especificamente confiável sob as circunstâncias em que deve ser aplicado. A validação de um método estabelece por estudos sistemáticos de laboratório, que o método encontra-se calibrado para uma determinada finalidade, isto é, suas características de desempenho são capazes de produzir resultados satisfatórios às necessidades do problema analítico (CITAC / EURACHEM GUIDE, 2002).

Os objetivos de uma análise podem ser variados, desde análises de inspeção até análises mais refinadas, como é o caso de contaminação humana, portanto os resultados devem ser os mais confiáveis possíveis. No entanto é impossível realizar uma análise química isenta de erros, mas é necessário minimizar estes erros; a validação (ISO 8402) é a confirmação de que requisitos específicos, por exemplo: precisão, exatidão, especificidade, repetibilidade entre outros, para um determinado uso são atendidos. Os dados gerados em uma análise só são dignos de confiança se os métodos utilizados para gerar estes dados são validados. Dados analíticos não validados podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis (RIBANI, 2004).

No Brasil duas agências estão credenciadas para a verificação e credenciamento de laboratórios de ensaios, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) e o IMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). Estes órgãos

disponibilizam guias para procedimento de validação de métodos analíticos, cujas similaridades e diferenças são apresentadas na Tabela 7 (RIBANI, 2004)

Tabela 7: Parâmetros de validação do INMETRO e ANVISA

INMETRO	ANVISA
Especificidade/Seletividade	Especificidade/Seletividade
Faixa de trabalho e faixa linear de trabalho	Intervalo de curva de calibração
Linearidade	Linearidade
-	Curva de Calibração
Limite de Detecção (LD)	Limite de Detecção (LD)
Limite de Quantificação(LQ)	Limite de Quantificação(LQ)
Sensibilidade (inclinação da curva)	-
Exatidão e tendências (bias)	Exatidão
Precisão	Precisão
Repetibilidade	Repetibilidade (precisão intra-corrída)
Precisão Intermediária	Precisão Intermediária (precisão inter-corrída)
Reprodutibilidade	Reprodutibilidade (precisão inter-laboratorial)
Robustez	Robustez
Incerteza de medição	-

Fonte: Ribani, 2004

A avaliação da confiabilidade analítica de um método pode requerer conjuntos distintos de parâmetros de validação analítica, dependendo do objetivo da análise. Por exemplo, um método para um composto majoritário requer critérios diferentes de um método para determinação de traços; se este método foi desenvolvido para ser aplicado em um determinado equipamento e laboratório não justifica uma validação completa que requer um estudo interlaboratorial, portanto os parâmetros analíticos devem ser baseados na intenção de uso do método.

A seguir são definidos os principais parâmetros de validação.

a) Linearidade

É o intervalo de concentração no qual o sinal produzido pelo detector é diretamente proporcional a concentração do soluto nas amostras. Ou seja, o quanto os dados se ajustam a equação linear:

$$y = ax + b$$

Onde:

y = resposta cromatográfica;

a = coeficiente angular (inclinação);

x = concentração;

b = coeficiente linear (intersecção).

b) Sensibilidade

Definida como sendo a inclinação da curva analítica que possibilita a medida em qualquer ponto. Quanto maior o ângulo de inclinação da reta, maior será a variação do sinal em relação a pequenas variações na concentração, na Figura 8 a reta que representa o método (a) tem coeficiente angular maior que o da reta do método (b), portanto o método (a) é mais sensível. A sensibilidade é, portanto, representada pelo coeficiente angular da reta.

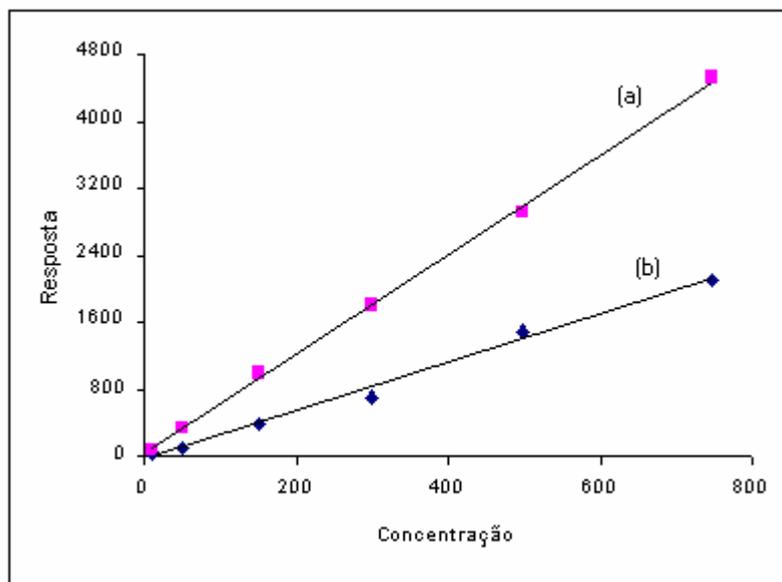


Figura 8: A curva (a) mostra um método bem mais sensível que o da curva (b)

c) Exatidão

É o grau de precisão entre o valor real da substância na amostra e o valor estimado pelo método. Em significado analítico é sempre considerado dentro de certos limites, estes limites podem ser estreitos se a concentração for elevada, mas podem ser amplos a níveis de traços. Pode ser expressa como porcentagem de recuperação de quantidades conhecidas do analito adicionado ou fortificado na amostra de referência, ou como a diferença entre a média e o valor de referência aceito, junto com o intervalo de confiança. As quantificações a níveis

de traços freqüentemente não são tão boas, entretanto, a exatidão dentro de 20% do valor verdadeiro e a precisões de ± 10 a 20% em níveis de traços são aceitáveis.

$$R(\%) = (\text{média do valor obtido}/\text{média do valor adicionado}) \times 100$$

d) Precisão

Representa a dispersão entre resultados de medidas independentes, em termo de uma valor central, efetuadas várias vezes em uma amostra homogênea, sob condições experimentais pré- estabelecidas. O desvio padrão absoluto (σ) e o desvio padrão relativo (RSD) ou coeficiente de variação (CV), são utilizados para descrever a precisão. Em validação de metodologia como o número de determinações é geralmente pequeno o que se calcula é a estimativa do desvio padrão absoluto (s).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Onde, (\bar{x}) é a média aritmética das medidas efetuadas, (x_i) é o valor individual de uma medição e (n) é o número de medidas.

O desvio padrão relativo ou coeficiente de variação pode ser calculado da seguinte forma:

$$\text{RSD} (\%) \text{ ou } \text{CV} (\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

e) Limite de Detecção (LD)

É a menor concentração ou quantidade do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, por um método analítico com um nível de confiança especificado, cujo valor difere com 95% de probabilidade daquele da amostra testemunha.

Segundo Thier, Zeumer (1987), teoricamente, nenhum sinal deveria ser obtido para a amostra controle. Entretanto, sinais de “resíduos aparentes” podem ocorrer e são chamados

sinais do branco. Eles podem ser devido a algumas causas que podem simular a presença dos resíduos como por exemplo:

- co-extrativos não removidos;
- impurezas de solventes ou reagentes ou
- ruídos do instrumento.

O LD pode ser estimado a partir dos resultados de um estudo de recuperação, utilizando a equação apresentada abaixo:

$$LD = \frac{2 \times t_{f,95} \times \sigma_{com}}{S} \quad \sigma_{com} = \sqrt{\frac{(m-1)\sigma_A^2 + (n-1)\sigma_B^2}{m+n-2}}$$

sendo:

σ_A - desvio padrão estimado a partir do estudo de recuperação com o menor nível de fortificação.

σ_B - desvio padrão obtido com a aplicação do método à amostra controle.

m - número de repetições da aplicação do método à amostra com menor nível de fortificação.

n - número de repetições da aplicação do método à amostra controle.

f - número de graus de liberdade, estimado por $m + n - 2$.

S - sensibilidade do método analítico, estimado pela média das concentrações obtidas no estudo de recuperação e pelo menor nível de fortificação.

f) Limite de Quantificação (LQ)

O limite de quantificação (LQ) é definido em análise de resíduos como o menor valor de concentração do analito na amostra estudada, que satisfaça três condições: segundo Thier; Zeumer (1987):

- (i) o LQ deve ser maior ou igual ao LD,
- (ii) a porcentagem de recuperação para o LQ deve ser igual ou maior do que 70%
- (iii) o coeficiente de variação do LQ deve ser igual ou menor do que 20%.

II OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal a investigação da ocorrência de resíduos de pesticidas em águas de abastecimento urbano da cidade de Dourados-MS; e como objetivos específicos:

- Adaptar método para a determinação de resíduos dos pesticidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e seu principal metabólico 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) em matriz de água utilizando a técnica de cromatografia líquida com detecção espectrofotométrica no UV-Vis (CLAE/UV-Vis).
- Otimizar método para a determinação de resíduos dos pesticidas: atrazina e seus metabólitos, desetilatrazina (DEA), desisopropilatrazina (DIA), trifluralina e parationa metílica em matriz de água utilizando a técnica de cromatografia gasosa com detector termoiônico específico (CG/DTE).
- Avaliar a eficiência dos métodos pelos seguintes critérios de validação: exatidão, precisão, intervalo de trabalho (linearidade), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), pelo estudo de recuperação dos pesticidas em matriz de água em diferentes níveis de fortificação.
- Aplicar os métodos em amostras de água coletadas no sistema de distribuição de água da cidade de Dourados/MS e em alguns poços particulares.

III MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Seleção dos pesticidas

3.1.1 Levantamento dos pesticidas utilizados

Como etapa inicial deste trabalho foi efetuado um levantamento detalhado dos pesticidas utilizados na região da grande Dourados, por meio de entrevistas com gerentes de venda e responsáveis técnicos, junto às principais casas comerciais de produtos agropecuários da cidade de Dourados/MS. O objetivo desta etapa foi determinar os pesticidas mais utilizados na região nas culturas, principalmente de soja e milho.

3.1.2 Análise preliminar do risco potencial de contaminação por pesticidas de águas superficiais e subterrâneas da cidade de Dourados/MS.

Após a realização do levantamento dos principais pesticidas utilizados nas diferentes culturas agrícolas na região de Dourados e considerando as propriedades físico-químicas destes princípios ativos (TOMILIN, 2001), foram aplicados os modelos da USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), Goss e GUS para avaliar preliminarmente o potencial de risco de contaminação de água em função das características destas substâncias. Os parâmetros utilizados nestes modelos estão apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10.

Tabela 8: Parâmetros do *screening* da USEPA utilizados para avaliar o potencial de contaminação de águas subterrâneas (Sabik, Jeannot, 2000).

Parâmetros	Valores
Solubilidade em água	>30 mgmL ⁻¹
Kd	<5, usualmente <1
Koc	<300-500 mLg ⁻¹
K _H	<10 ⁻² Pa. m ³ mol ⁻¹
DT ₅₀ no solo	>14-21 dias
DT ₅₀ na água	>175dias

(Kd) = constante de dissolução; (K_H) = constante de Henry; (Koc) = coeficiente de adsorção;
DT₅₀ = meia vida do produto

Tabela 9: Parâmetros do índice de GUS* para avaliar o potencial de contaminação de águas subterrâneas

Índice de GUS	Potencial
GUS = 1,8	não lixivia
1,8 < GUS < 2,8	faixa de transição
GUS ≥ 2,8	provável lixiviação

*GUS = $\log(DT_{50} \text{ solo}) \times (4 - \log Koc)$;

Tabela 10: Critérios para a avaliação do potencial de contaminação pelo método de Goss

APTAS	BPTAS	APTDA	BPTDA
DT ₅₀ no solo ≥ 40 dias KOC = 1000	DT ₅₀ no solo < 1 dia	DT ₅₀ no solo > 35 dias KOC < 100.000 S ≥ 1 mg.L-1	KOC ≥ 100.000
DT ₅₀ no solo ≥ 40 dias KOC ≥ 500 S = 0,5 mg.L ⁻¹	DT ₅₀ no solo ≤ 40 dias KOC ≤ 500 S ≥ 0,5 mg.L ⁻¹	DT ₅₀ no solo ≥ 40 dias KOC ≤ 700 10 ≤ S ≤ 100 mg.L ⁻¹	DT ₅₀ no solo ≤ 1 dia KOC ≤ 100
	DT ₅₀ no solo ≤ 40 dias KOC ≤ 900 S ≥ 2 mg.L ⁻¹		DT ₅₀ no solo < 35 dias S < 0,5 mg.L ⁻¹
	DT ₅₀ no solo ≤ 2 dias KOC ≤ 500		
	DT ₅₀ no solo ≤ 4 dias KOC ≤ 900 S ≥ 0,5 mg.L ⁻¹		

APTAS = Alto potencial de transporte associado ao sedimento; BPTAS= baixo potencial de transporte associado ao sedimento; APTDA= Alto potencial de transporte dissolvido em água; BPTDA = baixo potencial de transporte dissolvido em água; S= solubilidade em água; DT₅₀ = meia vida do produto

3.2 Dados meteorológicos da região de Dourados/MS

Os dados climáticos tais como, temperatura, incidência luminosa e pluviosidade interferem diretamente no destino e persistência dos pesticidas no ambiente; assim o levantamento destas variáveis é de vital importância para a discussão dos resultados.

Os dados de temperatura máxima, média e mínima, diária e mensal e a pluviosidade diária e mensal nos anos de 2003, 2004 e 2005 foram obtidos junto a Estação Meteorológica

de Núcleo de Ciência Agrárias da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campus de Dourados (NCA/CPDO/UFMS).

3.3 Equipamentos

Foram utilizados dois equipamentos para as análises cromatográficas. Um grupo de substâncias (atrazina, desetilatrazina, deisopropilatrazina, trifluralina e parationa metílica) foi analisado utilizando-se um cromatógrafo a gás Varian, modelo 3300, equipado com detector termiônico específico, operando com coluna capilar de sílica fundida DB-5 (J&W Scientific, 30 m de comprimento x 0,25 mm diâmetro interno x 0,25 µm espessura de filme) e acoplado a um integrador Varian, modelo 4290.

Os herbicidas 2,4-D e o 2,4-DCF foram analisados utilizando-se um cromatógrafo líquido Waters, equipado com um sistema binário de bombas, modelo 501, injetor *Rheodyne* e um detector espectrofotométrico UV-Vis variável Waters, modelo 486, acoplado a um integrador Varian, modelo 4290. Foi utilizada uma coluna *Lichrospher* 100 RP18 (Merck, 250mm x 4,6mm, 5 µm) conectada a uma pré-coluna *Lichrospher* 100 RP18 (Merck, 20mm x 4,6mm, 5 µm).

Para o preparo das amostras e da fase móvel foi utilizado evaporador rotatório *Büchi*, modelo R-114, acoplado a sistema de vácuo *Büchi*, modelo *B-169*; um sistema para extração em fase sólida *Supelco* e ultra-som *Branson*, modelo 3210.

3.4 Reagentes e Solventes

Foram utilizados três marcas de cartucho para extração em fase sólida; no entanto, antes da mudança de marca foram feitos testes para medir a capacidade de extração nas condições do estudo. As marcas utilizadas foram: *Supelclean* LC18 de 3 mL - 500 mg, *Backerbond* SPE C18 de 3 mL - 500 mg e *Strata* C18-E (55µm, 70A) de 3 mL - 500 mg.

Os solventes empregados para o condicionamento dos cartuchos e eluição dos analitos foram: metanol (grau HPLC, *Mallinckrodt*), acetona (grau HPLC, *Mallinckrodt*), acetato de etila (grau HPLC, *Mallinckrodt*) e diclorometano (grau HPLC, *Mallinckrodt*). Para a preparação da solução tampão foi utilizado ácido fórmico (p.a. *Synth*) e formiato de amônio (p.a. *Vetec*). Extran MA-01 (alcalino, *Merck*) foi utilizado para a lavagem da vidraria.

3.5 Padrões dos pesticidas

Padrões de 2,4-D (99%), atrazina (99%), parationa metílica (98,5%), 2,4-DCF (99,5%), trifluralina (99,5%) DIA (96,5%), DEA (95,5%) foram obtidos de Dr. *Ehrenstorfer* (Augsburgo, Alemanha).

3.6 Limpeza da vidraria

Os materiais de uso comum em laboratório foram enxaguados com água corrente, imersos em solução de *Extran* (20%) por 24 horas, enxaguados abundantemente em água corrente e secos em estufa a 130°C, com exceção do material volumétrico que foi mantido à temperatura ambiente.

3.7 Preparo das Soluções

3.7.1 Solução Tampão

A solução tampão foi preparada diariamente pela dissolução de formiato de amônio (0,3153 g) em água desmineralizada, grau Milli-Q (1 litro) e o pH ajustado a 4,5 com ácido fórmico.

3.7.2 Soluções de Padrões

As soluções estoque dos padrões de 2,4-D e 2,4-DCF foram preparadas em metanol na concentração de 200 mg.L^{-1} a partir dos padrões sólidos. As soluções estoque dos padrões de atrazina, DIA, DEA, trifluralina e parationa metílica foram preparadas em acetato de etila na concentração de $200 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$ a partir de padrões sólidos. Por diluição destas, foram preparadas as soluções intermediárias e as de trabalho, com as quais realizaram-se as análises cromatográficas. Os frascos contendo as soluções foram vedados com *parafilm* e mantidos em *freezer* (-18°C). A solução estoque foi armazenada por doze meses sem problemas de decomposição nestas condições. Por sua vez, as soluções intermediárias foram armazenadas pelo período de três meses e as de trabalho, um mês.

3.8 Condições Operacionais dos Cromatógrafos para Determinação dos Resíduos dos Pesticidas Selecionados em Matriz de Água

As condições ótimas de operação dos cromatógrafos para a análise dos resíduos de atrazina, DIA, DEA, trifluralina e parationa metílica por CG/DTE e de 2,4-D e 2,4-DCF por CLAE/UV estão especificadas nas Tabelas 11 e 12. As condições foram otimizadas tendo como base os métodos descritos na Tabela 5.

Tabela 11: Condições operacionais do sistema CG/DTE para análise de atrazina, DIA, DEA, trifluralina e parationa metílica.

Condições Operacionais	
Coluna capilar	de sílica fundida DB-5 (J&W Scientific), 30m comprimento x 0,25mm de diâmetro interno x 0,25µm espessura de filme
Temperatura da coluna	140°C(1min), taxa de aquecimento 5°C.min ⁻¹ , 180°C(10min), taxa de aquecimento 5°C.min ⁻¹ , 260°C(5 min).
Corrente de pérola do detector DTE (A)	3,4
Temperatura do detector (°C)	320
Temperatura do injetor (°C)	240
Gases (mL.min ⁻¹)	hidrogênio: 4 ar sintético: 175 nitrogênio: 30 (detector + coluna)
Volume injeção (µL)	1
Modo de injeção	modo splitless/split (40s)

Tabela 12: Condições operacionais do sistema CLAE/;UV para análise de 2,4-D e 2,4-DCF.

Condições Operacionais	
Coluna de aço inoxidável	Coluna <i>Lichrospher</i> 100 PR18 (250mm x 4,6mm) DI 5µm <i>Merck</i> .
Pré-coluna de aço inoxidável	Pré-coluna <i>Lichrospher</i> 100 RP18 (20mm x 4,6mm) DI 5µm <i>Merck</i> .
Volume injetado (µL)	20
Modo de detecção	UV-Vis
Comprimento de onda (nm)	230
Fluxo (mL.min ⁻¹)	0,7
Fase móvel em modo isocrático	Metanol:Tampão formiato de amônio (60:40, v/v) pH 4,5

3.9 Estudo da Linearidade da resposta do Detector

As faixas lineares de resposta dos detectores foram determinadas por injeção em triplicata de soluções padrão nas concentrações: DIA, DEA, atrazina, parationa metílica, foram utilizados 7 pontos com concentração entre 0,1 e 4,0 µgmL⁻¹; trifluralina também foi feita uma curva com 7 pontos nas concentrações entre 1,0 e 43,0 µgmL⁻¹; 2,4-D e 2,4-DCF foram empregados 8 pontos nas concentrações entre 0,1 e 10 mgmL⁻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 compostos estudados, no eixo das ordenadas. A linearidade de resposta foi avaliada utilizando a concentração nas abscissas com a razão entre a área e a concentração na ordenada.

3.10 Métodos Analíticos

Os procedimentos de otimização da extração em fase sólida foram baseados nos métodos indicados na Tabela 5.

3.10.1 Método par análise do 2,4-D e 2,4-DCF

Para a otimização destas condições foram estudados os trabalhos apresentados na literatura, utilizando extração em fase sólida com o adsorvente C18 e foram criadas condições específicas para este estudo:

1ª etapa: Condicionamento do cartucho – foi adicionado em seqüência, 10 mL de metanol e 10 mL de água desmineralizada (grau Milli-Q®), numa velocidade de 5 mLmin⁻¹.

2ª etapa: Pré-concentração dos princípios ativos da matriz de água – a amostra de água (200 mL) foi pré-concentrada em cartucho C18, a uma vazão constante de 5 mLmin⁻¹. Em seguida, o cartucho foi lavado com 5 mL de água e seco sob vácuo por 30 min.

3ª etapa: A eluição foi feita com 3 mL de metanol em uma vazão de 2 mLmin⁻¹ coletados em tubo volumétrico e o volume foi acertado para exatamente 3,0 mL. 20 µL do extrato foi injetado e analisado por CLAE/UV-Vis.

A Figura 9 apresenta o fluxograma do procedimento experimental utilizado na análise de 2,4-D e 2,4-DCF.

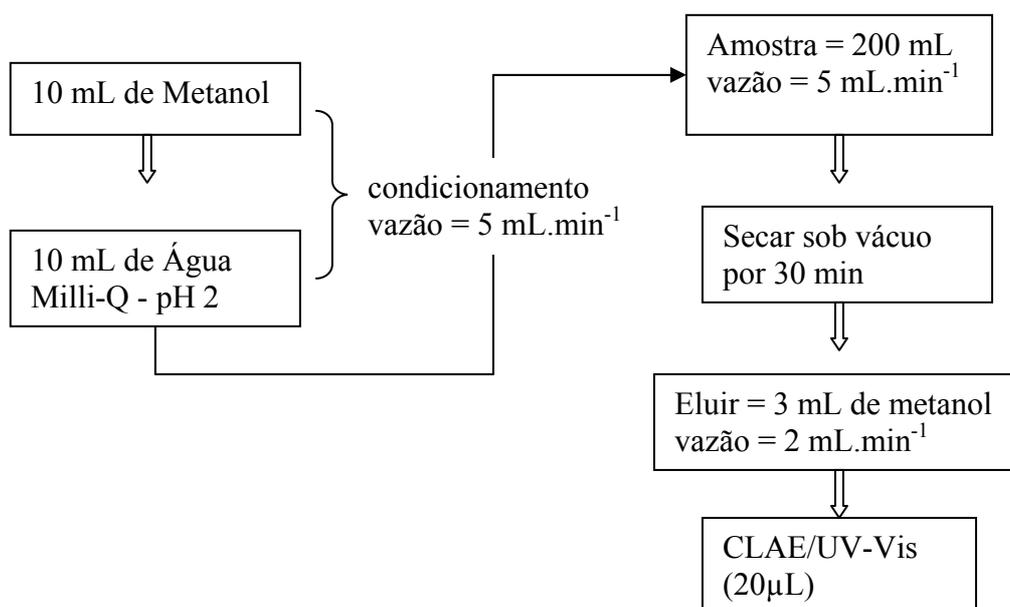


Figura 9: Fluxograma do procedimento experimental para análise de resíduo de 2,4-D e 2,4-DCF

3.10.2 Método para análise de atrazina, DIA, DEA, trifluralina e parationa metílica

Para a otimização destas condições foram estudados os trabalhos apresentados na literatura, utilizando extração em fase sólida com o adsorvente C18 e foram criadas condições específicas para este estudo. Todos os parâmetros apresentados foram otimizados.

1ª etapa: Condicionamento do cartucho – foi adicionado em seqüência, 10 mL de acetona, 10mL de metanol e 10 mL de água Milli-Q®, na vazão de 8 mLmin⁻¹.

2ª etapa: Pré-concentração dos princípios ativos da amostra de água – a amostra de água (500 mL) foi pré-concentrada a uma velocidade controlada de 8 mLmin⁻¹. Em seguida, o cartucho foi seco sob vácuo por 30 min.

3ª etapa: a eluição foi feita utilizando dois volumes de 10 mL do sistema de solvente: acetato de etila:diclorometano (1:1, v/v) a uma vazão de 2 mLmin⁻¹. O eluato foi concentrado até quase a secura em evaporador rotatório e retomado em 1,0 mL de acetato de etila. 1µL do extrato foi analisado por CG/DTE.

A Figura 10 representa o fluxograma do procedimento experimental para os princípios ativos: Atrazina e seus metabólitos DIA e DEA, trifluralina e parationa metílica.

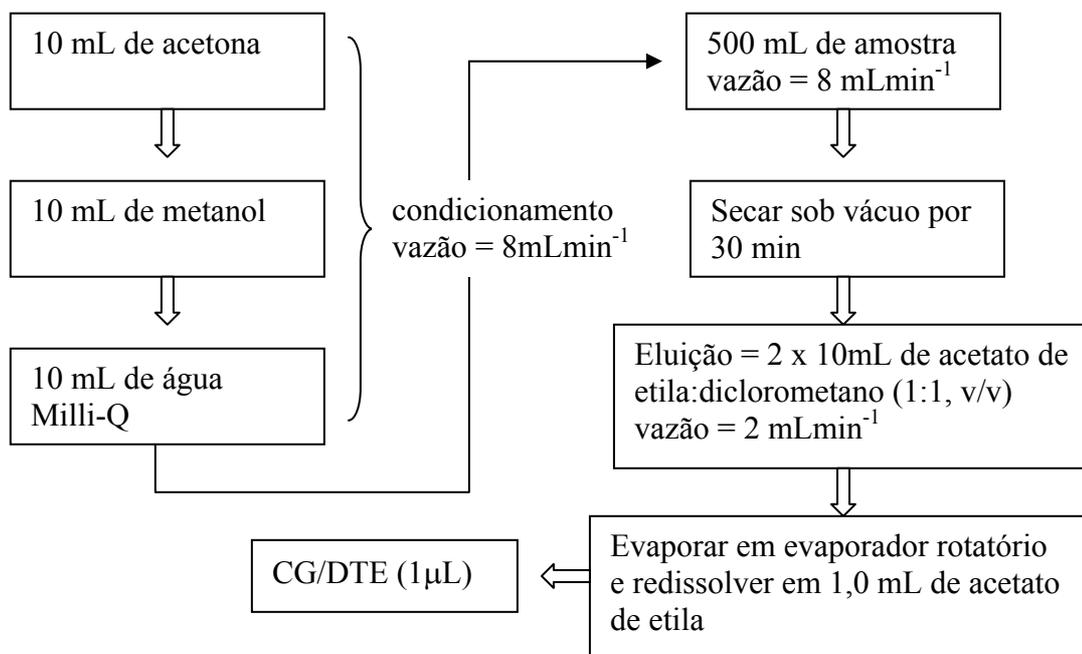


Figura 10: Fluxograma do procedimento experimental para análise de resíduo de Atrazina, DIA, DEA, Trifluralina e Parationa Metílica

3.11 Fortificação das Amostras de Água

3.11.1 Procedimento de Fortificação de Água com 2,4-D e 2,4-DCF

Amostras de água de torneira do Instituto de Química-Unesp/Araraquara, empregadas como testemunhas, foram filtradas em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ sob vácuo. Um volume de 200,0 mL desta água filtrada foi acidificado a pH 2,0 com ácido clorídrico e em seguida, foi adicionado $100 \mu\text{L}$ da solução do padrão de 2,4-D e 2,4-DCF, de concentração adequada, sob agitação, para obter os níveis de fortificação apresentados na Tabela 13.

3.11.2 Procedimento de Fortificação de Água com atrazina, DIA, DEA, parationa metílica e trifluralina.

Amostras de água de torneira do Instituto de Química-Unesp/Araraquara, empregadas como testemunhas, foram filtradas em membrana de 0,45 μm sob vácuo. Em um volume de 500,0 mL desta água filtrada, foram adicionados 100 μL das soluções dos padrões, em concentração adequada, e um volume de 5 mL de metanol, de modo a obter os níveis de fortificação apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Concentrações dos pesticidas utilizadas para o estudo de recuperação.

Pesticidas	Níveis de fortificação ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LMR* ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
2,4-D	30	30
	10	
2,4-DCF	30	-
	10	
DIA	2	-
	1	
DEA	2	-
	1	
Atrazina	2	2
	1	
Trifluralina	20	20
	10	
Parationa Metílica	2	-
	1	

*Limite Máximo de Resíduo - Legislação brasileira (Ministério da Saúde - Portaria 518/2004)

- : limite não estabelecido na Legislação brasileira

3.12 Estudo de preservação de amostra

Um estudo preliminar de preservação de amostras foi realizado com amostras coletadas na Estação de Tratamento de Água na cidade de Araraquara; as amostras coletadas foram fortificadas e mantidas sob refrigeração até a etapa de pré-concentração que foi realizada até quatro dias após a coleta. A pré-concentração em cartucho C18 (500mg/3mL) foi efetuada em triplicata, sendo que os cartuchos-controle foram extraídos e analisados imediatamente, enquanto que os demais cartuchos foram envolvidos em papel alumínio e armazenados à -20°C até o momento da extração dos analitos que foram efetuadas aos 7

(sete), 14 (quatorze) e 21 (vinte e um) dias após a pré-concentração. As análises cromatográficas foram efetuadas logo após cada extração. Os valores de concentração avaliados neste estudo foram os mesmos daqueles utilizados na validação da metodologia, Tabela 13.

3.13 Amostragem

3.13.1 Coleta de amostras

As coletas das amostras de água foram efetuadas em setembro/04 e janeiro/05 e abril/05. Estes períodos foram escolhidos obedecendo ao regime de chuvas e do manejo das culturas majoritárias (soja e milho) na região da microbacia do Rio Dourados.

A seleção dos pontos de coleta foi realizada de modo a selecionar pontos de amostragem o mais próximo possível dos reservatórios de distribuição da Empresa de Saneamento de Mato Grosso do Sul (Sanesul). Além da água distribuída pela Sanesul, foram amostrados também quatro poços particulares com profundidades variadas, um destes poços na área urbana e os demais em área rural. Os pontos de coleta estão sucintamente descritos a seguir e mostrados na Figura 11.

Sanesul: coleta realizada em quatro pontos da cidade de Dourados/MS, em casas próximas aos centros de distribuição

- Dois pontos compreendendo água superficial e subterrânea, misturadas antes do abastecimento (P1 e P4).
- Dois pontos compreendendo apenas água subterrânea (P2 e P3)

Poços particulares:

- Quatro poços particulares, sendo assim distribuídos: na região central da cidade (P5); no núcleo industrial (P6); propriedade rural (P8) e na cidade universitária (P7).

- As amostras de água dos poços particulares, foram coletadas diretamente na saída das bombas, tomando-se o cuidado de deixar a bomba ligada por 10 min. antes da coleta
- Foram medidos a temperatura com um termômetro (precisão 0,1°C) e o pH com papel indicador universal.

Os frascos foram etiquetados e transportados para o laboratório da UFMS (Universidade Federal de Mato Grosso do Sul-Câmpus de Dourados) em caixas de Isopor^{MR} e armazenados em geladeira, mantida a 4°C

3.13.2 Preparo das amostras de água

Para se obter uma amostra composta, amostras coletadas em dois dias subseqüentes foram misturadas e homogeneizadas; a partir desta amostra composta de campo foram tomadas as amostras analíticas para a etapa da pré-concentração, foram preparadas em triplicata. Dois processos de pré-concentração (itens 3.10.1 e 3.10.2.) foram aplicados às amostras perfazendo um total de 48 amostras.

Os cartuchos provenientes da pré-concentração foram armazenados em congelador a -20°C e posteriormente encaminhados em caixas de Isopor^{MR} com gelo reciclável ao Instituto de Química da Unesp/Araraquara.

3.14 Análise Quantitativa

A quantificação dos pesticidas foi efetuada utilizando-se o método do padrão externo. Os extratos e as soluções padrão foram injetadas no mínimo duas vezes. Nos casos em que os resultados das injeções diferiam mais de 10%, foi realizada uma nova análise.

3.15 Análise dos Resultados

Os resultados das análises dos ensaios de recuperação foram submetidos aos critérios de validação, descritos no item 1.9. Seis análises foram realizadas para cada nível de fortificação estudado, com a injeção em triplicata.

3.16 Análise da Amostra Testemunha

A amostra de água controle para a validação do método foi submetida aos processos de extração (3.10.1 e 3.10.2) para a verificação de possíveis interferentes.

IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Levantamento dos pesticidas

Os pesticidas mais utilizados na região da microbacia do Rio Dourados nas culturas de soja, milho e algodão, segundo o levantamento feito preliminarmente, através de entrevistas com revendedoras, são os herbicidas: trifluralina, imazaquim, bentazona, 2,4-D, glifosato, paraquate, atrazina, fluasifope-p-butílico, pendimentalina, imazetapir, metolacoloro, lactofem, flumetsulam e os inseticidas: metamidofós, endossulfam, permetrina, deltametrina, monocrotofós, fipronil, clorpirifós, parationa metílica, cipermetrina, tiodicarbe. Dentre eles os de maior consumo são: atrazina, trifluralina, glifosato, 2,4-D, metolacoloro, parationa metilílica e metamidofós.

4.2 Seleção dos pesticidas

Para a escolha dos pesticidas, foi feito um estudo de risco de contaminação ambiental aplicando-se os modelos de *screening* da USEPA , Goss e GUS, com base em dados da literatura. O resultado desta avaliação de risco está apresentado na Tabela 14. Desta forma, aplicando as propriedades físico-químicas dos princípios ativos estudados nos modelos de *screening* da USEPA , Goss e GUS, os resultados indicam que a avaliação de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, não podem ser desprezados os pesticidas: imazaquim, bentazona, atrazina, flumetsulam, monocrotofós e imazetapir; no entanto, devido as limitações destes modelos, os quais não consideram a intensidade de uso, as condições climáticas e o tipo de solo, justifica-se o monitoramento de alguns princípios ativos com menor potencial de risco de contaminação.

Tabela 14: Algumas propriedades físico-químicas dos pesticidas estudados e os resultados da aplicação dos modelos: *screening* da USEPA, índice de GUS e Goss.

Pesticidas	Solubilidade H ₂ O(mgL ⁻¹)	Koc	DT ₅₀ solo	KH	Kow	USEPA	Goss	GUS
<i>Herbicidas</i>								
Trifluralina	0,184	6417	170	4,02	5,2	X		0,58
							APTAS	
Imazaquim	60-120	20	60	-	0,34	✓	APTDA	4,80
Bentazona	570	34	20	7,167 x 10 ⁻⁵	5,8	✓	BPTDA	3,30
2,4-D	311	39 (pH 5)	8	0,55	2,58-2,83	X	BPTDA	2,17
Glifosato	1,16 x 10 ⁴	167	38	< 2,1 x 10 ⁻⁷	- 0,68	✓	APTDA	2,80
Paraquate	6,2 x 10 ⁵	-	< 7	< 4 x 10 ⁹	-4,5	-	-	-
Atrazina	33	124	50	1,5 x 10 ⁻⁴	2,5	✓	APTDA	3,24
Fluasifope-P- butílico	1	39-84	< 7	2,11 x 10 ⁻²	4,5	X	BPTAS	2,04
Pendimetalina	0,3	-	90-120	3,78	5,18	-	-	-
Imazetapir	1,4 x 10 ³	100	90	-	1,04	✓	APTDA	3,91
Metolacoloro	488	175	101	2,4x10 ⁻³	2,9	✓	APTDA	3,52
Lactofem	< 1	10000	3-7	4,59 x 10 ⁻³	-	X	BPTAS	0,0
Flumetsulam	49	5-182	<30	-	-0,68	-	BPTDA	4,88
<i>Inseticidas</i>								
Metamidofós	1000	1,7	2,6	1,4x10 ⁻⁵	0,8	X	BPTAS	1,56
Endossulfam	α=0,32 β=0,33	12400	50	2,9x10 ⁻²	α=4,74 β=4,79	X	APTAS	-0,16
Permetrina	6 x 10 ⁻³	100000	30	-	6,1	X	APTAS	-1,48
Deltametrina	< 2,0 x 10 ⁻⁴	4,6x10 ⁵ - 1,63x10 ⁷	10,5	3,13x10 ⁻²	4,6	X	BPTAS	-1,70
Monocrotofós	1000	1	30	2,07x110 ⁻⁷		✓	APTDA	5,90
Fipronil	1,9	427	-	3,7x10 ⁻⁵	4,0	-	-	-
Clorpirifós	1,4	4981	94	6,75x10 ⁻¹	4,7	X	BPTAS	0,60
Parationa metílica	55	236	18,5	2,1x10 ⁻²	3,0	X	BPTAS	2,06
Cipermetrina	0,004	100000	30	3,9x10 ⁻⁴	6,6	X	BPTAS	-1,48
Tiodicarbe	35	350	7	4,31x10 ⁻²	1,62	X	BPTDA	1,23

X = não-contaminante; ✓ = provável potencial de contaminação; - = faltam dados na literatura, K_{OC}= coeficiente de adsorção à matéria orgânica; K_H= constante de hidrólise, DT₅₀ = meia vida no solo, K_{OW} = coeficiente de partição otanol-água; Fonte: TOMILIN, 2001

A trifluralina apresenta um alto índice de transporte associado ao sedimento o que indica uma provável contaminação de águas superficiais, devido principalmente ao seu uso ser em épocas de maior incidência de chuvas, no entanto a contaminação de lençóis subterrâneos por trifluralina é pouco provável, pois não é lixiviada, devido a sua forte interação com as partículas do solo.

O 2,4-D e o parationa metflica merecem uma atenção especial, visto que apresentam valores de GUS na faixa de transição e devido à intensidade de uso na região, não se pode garantir que não sejam contaminantes em potencial. O metabólito principal do 2,4-D, o 2,4-DCF, tem seu estudo justificado, uma vez que, é possivelmente a rota de degradação principal do 2,4-D. Outro fator a ser levado em consideração é o tipo de solo predominante na região em estudo, Latossolo Roxo, pobre em matéria orgânica, o que pode propiciar a lixiviação destes compostos.

A atrazina possui um elevado índice de GUS, o que indica um provável contaminante de águas subterrâneas, os seus principais metabólitos tem seu estudo justificado, frente a grande utilização da atrazina e seu alto potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Estes modelos para estudo de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas são limitados, pois não levam em consideração a temperatura e o tipo de solo que pode influenciar interações não mensuradas; ainda que foram constituídos para clima temperado e com uma precipitação média de aproximadamente 300 mm anuais, uma realidade bem distante da encontrada na região em estudo, onde a precipitação média anual é de 1500mm aproximadamente.

4.3 Dados meteorológicos de Dourados/MS

Os dados meteorológicos da cidade de Dourados de janeiro de 2003 até julho de 2005 (ANEXO 4), coletados na estação meteorológica (NCA/CPDO/UFMS) em área rural da cidade de Dourados localizada no km 12 da rodovia Dourados-Ithaum, demonstram uma precipitação total no ano de 2003 de 1484mm com picos mensais de mais de 200 mm nos meses de janeiro, fevereiro e abril. No ano de 2004 a precipitação total foi de 1567 com picos mensais de mais de 200 mm nos meses de outubro, novembro e dezembro, em maio houve

uma precipitação de 313mm. Enquanto que de janeiro a julho de 2005 houve uma precipitação de 590 mm, o mês de janeiro teve uma precipitação total de 274mm.

A média mensal das temperaturas máxima (mx), em 2003 estiveram entre 25 e 32°C, em 2004 entre 21 e 32°C e em 2005 entre 23 e 33°C; a média mensal da temperatura média (md) variou em 2003 entre 17 e 25°C, em 2004 entre 17 e 25°C e em 2005 entre 17 e 26°C; e a média mensal da temperatura mínima (mn) variou entre 10 e 21 no ano de 2003, 12 e 20 no ano de 2004 e 11 e 21 em 2005.

O regime de chuvas da cidade de Dourados/MS e a época de plantio das culturas justificam as datas de coletas de amostras de água. O plantio de soja e milho é feito em novembro/dezembro, portanto o solo é preparado para o plantio em outubro e a cultura é colhida em abril. A cultura de milho-safrinha é majoritária no inverno, mas também é efetuada a plantação, em menor escala, de trigo, aveia e canola, de modo que o solo é de novo preparado em abril/junho. Este preparo do solo consiste principalmente na retirada das plantas nocivas ao plantio, que pode ser realizada de forma mecânica, com a passagem de grades para revolver o solo (plantio convencional) ou química, com a aplicação de herbicidas (plantio direto). Nesta região, o preparo químico do solo é predominante; assim, os herbicidas são aplicados no plantio e na capina da cultura. Inseticidas são usados para o controle de pragas específicas de cada cultura durante o estágio vegetativo; portanto, as épocas de coletas foram escolhidas obedecendo ao regime de chuvas e de plantio: setembro, onde não ocorre a aplicação efetiva de pesticidas, nem chuvas; dezembro/janeiro, uso intensivo de pesticidas em geral e chuvas intensas; e abril, aplicação de pesticidas e final do período de chuvas.

Os herbicidas, 2,4-D e atrazina são utilizados em pré e pós-emergência, isso quer dizer que são utilizados tanto no preparo do solo como na infestação de plantas invasoras durante a cultura, já a trifluralina é um herbicida de pré-emergência utilizada antes da

instalação da cultura. O inseticida parationa metílica é utilizado em várias culturas para controle de insetos invasores durante o estágio vegetativo das culturas.

4.4 Métodos

4.4.1 Otimização

Testes preliminares foram realizados para se estabelecer os parâmetros experimentais adequados para todos os pesticidas estudados; verifica-se na Tabela 5 que os métodos utilizam a técnica de extração em fase sólida com o adsorvente C18 para pré-concentração da amostra. Por este motivo, o adsorvente C18 e a extração em fase sólida foram selecionados para compor os métodos analíticos deste trabalho. Com relação à técnica cromatográfica foram escolhidas: cromatografia líquida- UV-Vis para a análise de 2,4-D e 2,4DCF, por não exigir derivação e oferecer sensibilidade dentro do LMR da legislação brasileira, e, para as demais moléculas, a cromatografia gasosa com detector de nitrogênio e fósforo, por ser um detector específico que é adequado para estas moléculas, permite obter melhor sensibilidade.

4.4.1.1 Otimização e Validação do Método para 2,4-D e 2,4-DCF

Um fator determinante na análise de 2,4-D é o ajuste do valor do pH do meio, ou seja, da amostra de água. Segundo trabalhos publicados e escolhidos neste estudo, para permitir a sua adsorção no cartucho C18 é necessário que a amostra se encontre em $\text{pH} < 2$ (AMARANTE JR, 2000; LAGANÁ, *et al.* 2002; PINTO e JARDIM, 2002; VINK e van der POLL, 1996; BUTZ, *et al.*, 1994; INCORVIA MATINA, 1991). O 2,4-D é considerado um ácido orgânico forte, $\text{pK}_a = 2,64$, indicando que em pH menor que 2,6 encontra-se quase que totalmente protonado. Em pH maior que 2,6 as moléculas de 2,4-D encontram-se dissociadas, dificultando assim sua adsorção e recuperação em fase sólida com adsorvente C18 (AMARANTE JR, 2002).

A consulta a trabalhos de literatura mostrou que metanol e água são os solventes indicados para o condicionamento do cartucho para estes princípios ativos (AMARANTE JR, 2002; LAGANÁ, *et al.* 2002; PINTO e JARDIM, 2002; VINK e van der POLL, 1996; BUTZ, *et al.*, 1994; INCORVIA MATINA, 1991). A pré-concentração das amostras foi realizada com 200 mL de água testando-se várias velocidades de eluição (3 mLmin^{-1} , 5 mLmin^{-1} e 8 mLmin^{-1}) e tempos de secagem (5,30 e 60 min), após a pré-concentração. Todos estes testes experimentais preliminares foram também baseados nos trabalhos apresentados na Tabela 5. Resultados de recuperação da ordem de 47% foram obtidos com velocidades de eluição de 3 e 5 mLmin^{-1} e tempo de secagem de 5 minutos. Valores de recuperação, entre 78 e 90%, foram obtidos quando se trabalhou com 8 mLmin^{-1} e 30 min de secagem do cartucho. Os resultados com o tempo de 60 min de secagem do cartucho não foram diferentes daqueles obtidos com 30 min; levando-se a conclusão que o tempo de 30 minutos é suficiente para retirar as moléculas de água que possa interferir na dessorção do analito no eluente.

4.4.1.2 Otimização e Validação do Método para atrazina, DEA, DIA, trifluralina e parationa metílica

Métodos multirresíduos representam uma maneira efetiva de analisar um grande número de amostras para múltiplos pesticidas em um período relativamente curto de tempo. Entretanto, devido as diferentes propriedades físico-químicas dos analitos alvo (ANEXO 2), obter percentagens ótimas para todos os compostos exige inúmeras modificações; numerosos testes preliminares foram realizados para estabelecer os parâmetros experimentais para a determinação de resíduos dos pesticidas trifluralina, atrazina e seus metabolitos DIA e DEA e parationa metílica por CG/DTE, de forma a obter recuperação adequada para todas as substâncias escolhidas para este estudo:

- Condicionamento do cartucho: foram testados os seguintes sistemas de eluentes

- (A) metanol e água,
- (B) metanol, acetato de etila e água,
- (C) acetona, metanol e água.

Esta fase do método de análise é feita antes da aplicação ou da pré-concentração da amostra no cartucho e serve para “molhar”, ou seja, para remover o ar preso nos interstícios do adsorvente e ativar os centros de reação na superfície cromatográfica, permitindo assim uma interação maior com o composto alvo. O solvente nesta fase geralmente é o metanol ou o isopropanol, mas em alguns casos é necessária a utilização de solventes de polaridade intermediária, para a ativação mais efetiva destes centros de reação e ou adsorção e a remoção de possíveis interferentes. Depois de ativado a superfície do adsorvente é preciso equilibrá-lo, isso é feito com um solvente o mais próximo possível da matriz que será utilizada, neste caso a água (PHENOMENEX, 2000).

Atrazina e parationa metílica apresentaram bons resultados de recuperação, cerca de 90%, DEA, cerca de 70% para todos os sistemas de condicionamento, no entanto para a DIA e trifluralina, os resultados de recuperação eram sempre inferiores a 30%. Os solventes do teste (C) resultaram em melhores valores de recuperação para todos os princípios ativos, como mostra a Tabela 20. A acetona e o acetato de etila possuem força de eluição praticamente iguais e uma polaridade também muito parecida, no entanto o que possivelmente causou esta diferenciação na recuperação pode ser a solubilidade em água, tornando assim a acetona mais próxima da matriz, uma vez que é totalmente miscível em água enquanto que o acetato de etila é apenas 8,7% miscível em água, isso pode causar a formação de uma película que pode isolar os centros ativos na superfície cromatográfica.

- Pré-concentração da amostra: várias velocidades de eluição e tempo de secagem do cartucho foram testados para a pré-concentração de 500 mL da amostra: 5 mLmin⁻¹, 8 mLmin⁻¹ e 10 mLmin⁻¹ e os tempos de secagem de 15min, 30min e 45min. Resultados adequados foram obtidos com a combinação de 8 mLmin⁻¹ e 30min de secagem. Antes da secagem é preciso remover os interferentes ligados mais fracamente que os analitos alvo ao sistema cromatográfico, para tanto foi utilizado 5 mL de água deionizada.

- Eluição dos pesticidas do cartucho: sistemas de solventes para a eluição (acetato de etila, acetato de etila:n-hexano, (7:3/v:v); acetato de etila:diclorometano, (1:1/v:v)) descritos em vários trabalhos, foram testados, bem como velocidade de eluição para se obter resultados de recuperação adequados especialmente para a trifluralina. O método descrito no item 3.10.2 foram os parâmetros, que combinados, mostraram maior eficiência de recuperação para todos os analitos. A força de eluição aliada à polaridade de uma mistura de solventes faz com que a dissolução do analito adsorvido seja maior ou menor ajudando assim na recuperação. A mistura acetato de etila:diclorometano, fez com que a força de eluição e a polaridade diminua

em relação ao acetato de etila o que pode fazer com que os analitos sejam mais fortemente atraídos pelo sistema de solvente.

Para se escolher o solvente é necessário ajustar o fator de seletividade da fase móvel, escolhendo-se o solvente mais adequado ou uma mistura de solvente. Entende-se que existe uma competição entre as moléculas da fase móvel e da amostra pela superfície do adsorvente. Portanto, na escolha da fase móvel tem-se que considerar a natureza química destas substâncias e a polaridade da fase móvel. Foram selecionados solventes que se completam na seletividade, pois necessita-se de uma faixa grande de seletividade, tendo em vista as propriedades dos analitos estudados (ANEXO 2).

4.5 Intervalo de trabalho

A determinação quantitativa empregando técnicas cromatográficas implica a determinação da linearidade do equipamento, ou seja, o intervalo de concentração do composto a ser analisado para o qual a resposta do detector é diretamente proporcional; para o referido estudo, foram determinadas às faixas de resposta linear dos equipamentos. Gráficos referentes à determinação da linearidade dos equipamentos para os compostos estudados, estão apresentados no ANEXO 3, e na Tabela 15 estão apresentadas as equações das curvas analíticas obtidas por regressão linear com seus respectivos coeficientes de correlação.

O sistema CLAE/UV é menos sensível que o CG/DTE, portanto os pesticidas analisados por CLAE/UV apresentam intervalo de trabalho com concentrações maiores. Estão apresentados na Tabela 15 os intervalos de linearidade para 2,4-D, 2,4-DCF, DIA, DEA, trifluralina, atrazina e parationa metílica.

Tabela 15: Equação da reta, coeficiente de correlação e intervalo linear dos princípios ativos estudados.

Padrão	Equação da reta	r^2	Intervalo linear
DIA	$Y = 119150x + 772,41$	0,9943	0,1 – 4,1 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
DEA	$Y = 120706x + 4541,5$	0,9819	0,1 - 4,1 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
Trifluralina	$Y = 40875x + 20750$	0,9928	1,1 - 3,1 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
Atrazina	$Y = 162818x - 9154,6$	0,9982	0,1 – 3,2 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
Parationa metílica	$Y = 616356x - 37463$	0,9981	0,1 – 3,1 ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
2,4-D	$Y = 158885x - 4680,4$	0,9988	0,1 – 10,0 (mg.mL^{-1})
2,4-DCF	$Y = 142480x + 8535,5$	0,9905	0,1 – 10,5 (mg.mL^{-1})

Nos cromatogramas das misturas de padrões das substâncias analisadas (ANEXO 5) podem ser observadas boas resoluções dos picos dos analitos. A Tabela 16 apresenta os tempos de retenção (t_R) dos pesticidas estudados, com boa separação e ótima repetibilidade como demonstrado pelos valores de coeficiente de variação (inferior a 1,5 %), com um tempo de corrida compatível com os apresentados na literatura.

Tabela 16: Tempo de retenção e coeficiente de variação dos princípios ativos estudados

Pesticidas	t_R^*	CV %	Equipamentos
DIA	19,08	0,11	CG/DTE
DEA	19,61	0,14	CG/DTE
Trifluralina	20,00	0,10	CG/DTE
Atrazina	22,99	0,09	CG/DTE
Parationa metílica	27,60	0,05	CG/DTE
2,4-D	5,27	0,59	CLAE/UV
2,4-DCF	12,60	1,46	CLAE/UV

* $n = 4$

4.6 Estudo de recuperação

Para os estudos de recuperação foram utilizadas soluções padrão com concentrações dentro das faixas estabelecidas. Os critérios de escolha dos níveis de fortificação utilizados neste trabalho foram orientados pela legislação vigente no país; desenvolveram-se as metodologias no nível da legislação (Portaria 518/2004) e um nível menor. Para os metabolitos, que não se encontram legislados, foi utilizado o mesmo valor que a substância tabelada. No caso do parationa metílica que não se encontra legislada, foram utilizados os mesmos valores que a atrazina. Na Tabela 17 estão indicados os níveis de fortificação para este estudo. Apresenta ainda as recuperações médias e os coeficientes de variação dos analitos estudados.

Tabela 17: Recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação dos pesticidas analisados.

Pesticida	Nível de fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)		CV (%)	LD ²	LQ ²
		intervalo	Média ¹			
DIA	1,0	44-51	47	6	-	-
	2,0	38-51	45	11		
DEA	1,0	79-100	88	9	0,12	0,48
	2,0	72-83	76	5		
Trifluralina	10,0	79-85	82	3	0,10	0,30
	20,0	71-80	76	5		
Atrazina	1,0	99-119	107	7	0,084	0,25
	2,0	102-106	103	2		
Parationa Metílica	1,0	91-101	94	4	0,011	0,033
	2,0	96-105	99	3		
2,4-D	10,0	103-111	106	3	0,072	0,22
	30,0	73-91	78	9		
2,4-DCF	10,0	79-88	84	4	0,083	0,25
	30,0	73-84	77	5		

¹n = 5 replicatas; ² Limites de detecção e quantificação do método

O método foi avaliado com os seguintes critérios de validação: linearidade, sensibilidade, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação (Tabelas 15 e 17). As médias de recuperação (n=5) estiveram entre 76 e 107% exceto para DIA cujos valores foram: 47 e 45%. A precisão foi considerada muito boa com coeficiente de variação entre 2 e 9% exceto para DIA que chegou a 11%. A linearidade encontra-se dentro dos padrões, com coeficiente de correlação maior que 0,99 para todos os compostos exceto para a DEA que foi de 0,98. O limite de detecção do método para as moléculas estudadas esteve entre 0,011 e 0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$. A sensibilidade do método foi medida pelo coeficiente angular; os valores coeficiente angular apresentados na Tabela 15 indicam uma alta sensibilidade, ou seja, uma pequena variação na concentração determina uma grande variação na resposta do equipamento.

Os dados da Tabela 17 demonstram que o método apresentou uma boa recuperação para os pesticidas selecionados, exceto para o analito DIA; Azeredo, *et al.*(2002), reporta resultados bastante próximos ao encontrado neste trabalho; é um método simples com um

tempo de análise de aproximadamente duas horas para os analitos analisados por cromatografia a gás é de aproximadamente uma hora e trinta minutos para os analitos analisados por cromatografia líquida. Os limites de detecção contemplam a legislação vigente no país para água potável, o que justifica a utilização do mesmo para monitoramento de água potável.

4.7 Aplicação do método

4.7.1 Preparo, conservação e análise das amostras

A avaliação ambiental de resíduos de pesticidas em água requer normalmente um grande número de amostras e nem sempre os sítios de amostragem e o local de análises estão próximos; estas amostras precisam ser analisadas imediatamente após a coleta para evitar as alterações físicas, químicas e biológicas que podem ocorrer (Sabik e Jeannot, 2000). Adicionalmente, como os analitos de interesse apresentam-se em baixas concentrações, processos de pré-concentração utilizando extração em fase sólida são usualmente necessários. Dessa maneira a validação metodológica deve incluir necessariamente um estudo sobre o tempo de conservação dos analitos após a coleta da amostra, principalmente quando são utilizados processos de pré-concentração (Barceló e Alpendurada, 1996; Aguilar *et al.*, 1999).

Os resultados obtidos para todos os analitos, quando submetidos a congelamento, armazenamento e posterior eluição, nos dois níveis de fortificação, situaram-se entre 78 e 105% (CV entre 2 e 6%), demonstrando assim que as amostras após 21 dias da pré-concentração, armazenadas à -20°C, permanecem fidedignas. Apenas o metabólito DIA, não se encontra nestas faixas de recuperação (Figuras 12, 13, 14 e 15).

A literatura apresenta alguns artigos em que a questão da conservação das amostras, após a pré-concentração de pesticidas em sistemas SPE (cartuchos ou discos), é abordada. Entretanto, nenhum deles inclui o conjunto de condições investigadas no presente trabalho

(moléculas, níveis de concentração, tipo de cartucho). Aguilar *et al.*, (1999), estudaram o comportamento de 13 pesticidas ($5\mu\text{gL}^{-1}$) de diferentes classes químicas, após a pré-concentração em cartuchos SPE de estirenodivinilbenzeno. Os autores reportam que 90 dias após a extração os pesticidas se mantiveram estáveis, apresentando recuperação de 90%, com CV 9%. Sabik e Jeannot, (2000), observaram que a estabilidade de compostos organofosforados em cartucho de carbono grafitizado manteve-se após 60 dias de estocagem à -20°C .

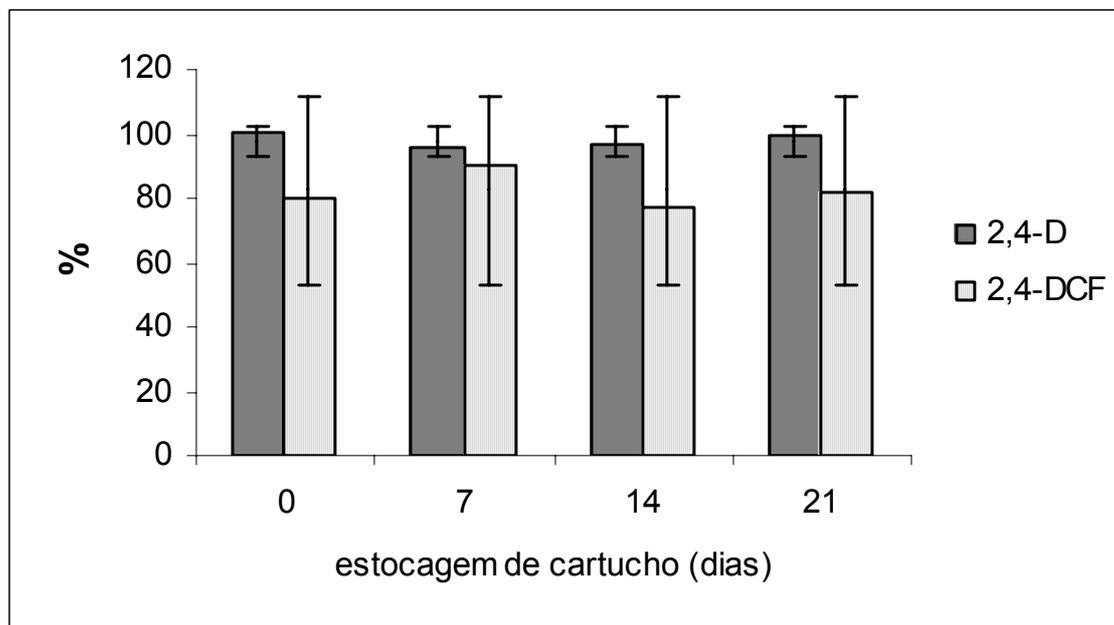


Figura 12: Recuperação (%) x tempo de congelamento (nível = $30\mu\text{gL}^{-1}$, n=3)

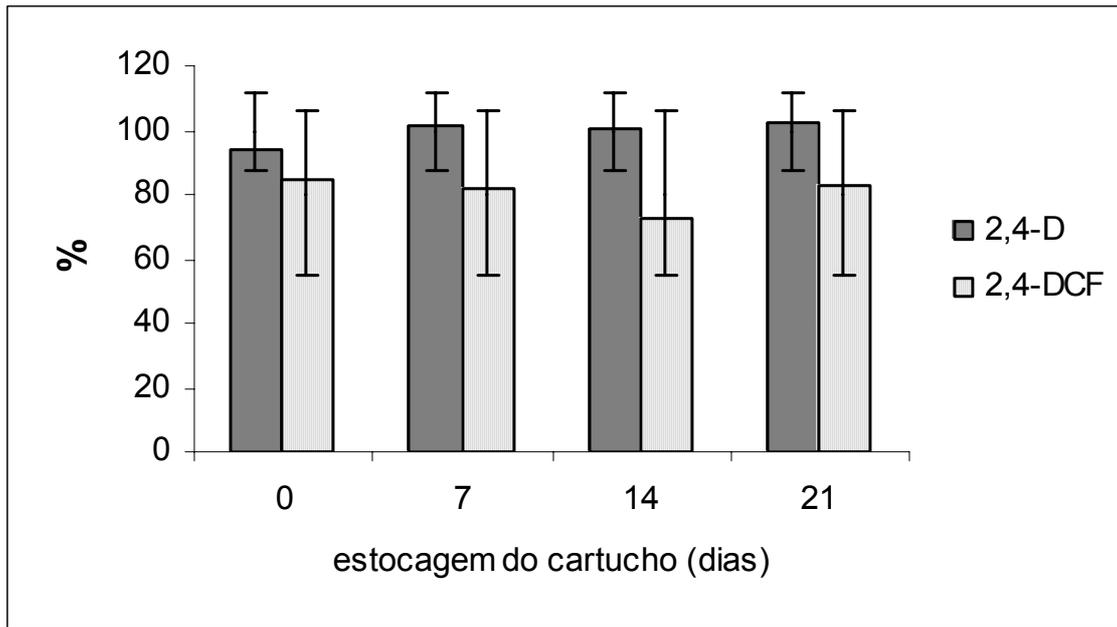


Figura 13: Recuperação (%) x tempo de congelamento (nível = 10µgL⁻¹, n=3)

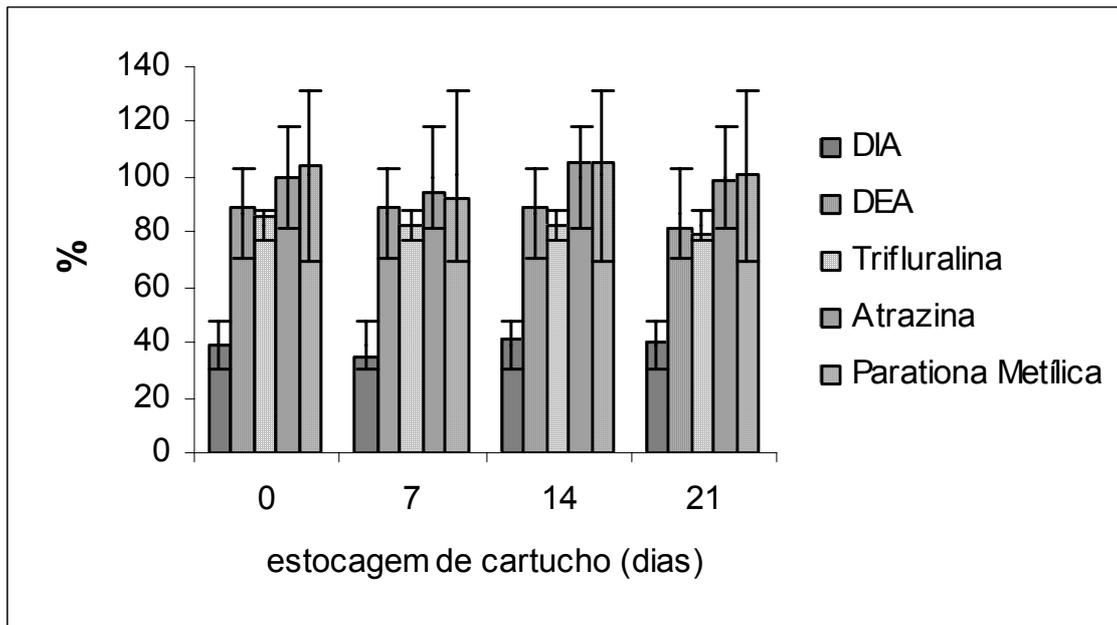


Figura 14: Recuperação (%) x tempo de congelamento (nível = 2µgL⁻¹, n=3)

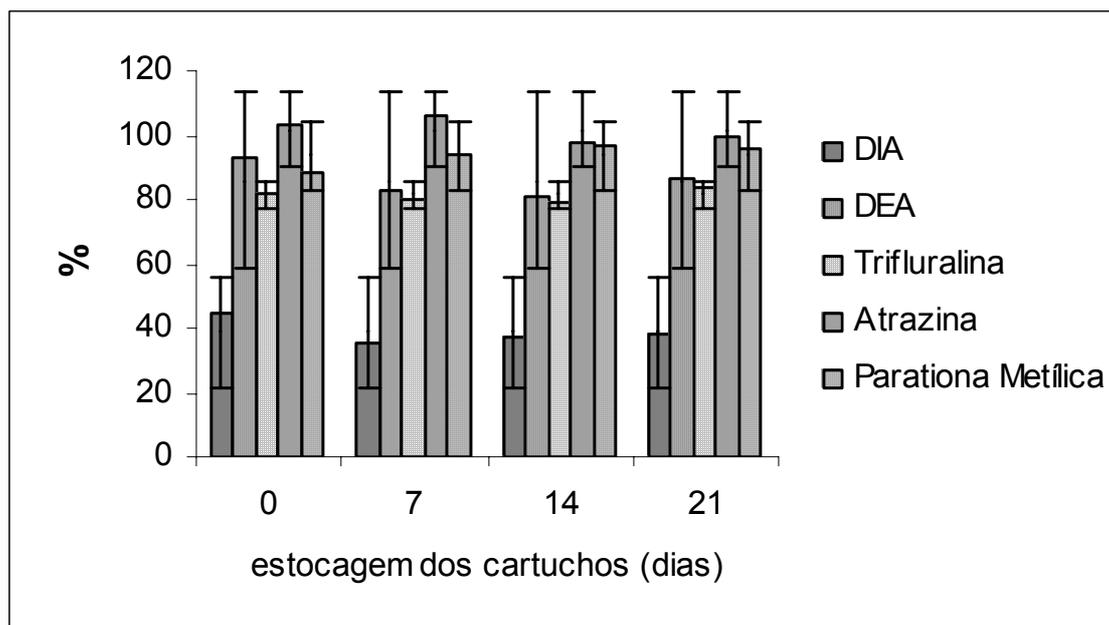


Figura 15: Recuperação (%) x tempo de congelamento (nível = $1\mu\text{gL}^{-1}$, n=3)

Confirmado pelo estudo de congelamento das amostras e sua preservação durante o armazenamento, amostras foram coletadas nos pontos de amostragem e transportadas até o Laboratório da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, onde foram então mantidas sob refrigeração até a pré-concentração, que foram realizadas até três dias após a coleta das mesmas, os cartuchos usados na etapa de pré-concentração, foram então congelados à -20°C e posteriormente transportados até o Laboratório de Resíduos de pesticidas do Instituto de Química da Unesp/Araraquara para as devidas análises em um período de no máximo 10 dias.

4.7.2 Coleta das amostras

Para adequar as coletas das amostras aos objetivos deste trabalho, a água utilizada no abastecimento público, foi coletada diretamente nas torneiras, obedecendo a critérios estabelecidos em técnicas de amostragem (RUMP; KRIST, 1992). Água coletada diretamente das torneiras e em poços subterrâneos recomenda-se o escoamento até que esta esteja com temperatura constante, neste trabalho o tempo de escoamento foi de 10 min.

A coleta das amostras foi realizada em setembro/2004, janeiro/2005 e abril/2005, em quatro pontos de água distribuída pela Sanesul (1, 2, 3, 4) e quatro pontos em poços particulares (5, 6, 7, 8) de diferentes profundidades, controlados pelos próprios proprietários.

A Tabela 18 apresenta uma média de temperatura e pH dos dois dias consecutivos, sendo observados os horários de coleta em cada ponto de amostragem.

Tabela 18: Média de pH e temperatura das amostras coletadas em dois dias consecutivos.

Pontos	Primeira coleta (setembro/2004)		Segunda coleta (janeiro/2005)		Terceira coleta (abril/2005)	
	pH	T°C	pH	T°C	pH	T°C
1	5,75	31	6,25	29	6,0	29,5
2	5,75	29,5	6,0	26,5	6,0	26
3	5,75	30,5	6,75	27,5	6,0	26,5
4	5,5	31	6,0	29	5,5	29
5	5,0	28	6,0	25	6,0	25
6	5,0	28	6,0	25	5,5	25
7	5,5	32	5,5	25	5,5	25
8	6,0	30	6,0	29	6,0	25

O pH e a temperatura são parâmetros físico-químicos importantes em uma amostra de água para análise de resíduo de pesticidas, uma vez que as substâncias podem degradar-se com a ação do pH e ou da temperatura. A temperatura ainda pode causar uma volatilização das substâncias mais voláteis como é o caso da trifluralina. Houve uma pequena variação tanto na temperatura quanto no pH nas amostras coletadas em dias e locais diferentes, uma vez que, são águas subterrâneas ou provenientes do sistema de abastecimento da cidade, tendo assim, o pH e a temperatura de saída do sistema, controlados. Mesmo assim pode-se observar variações maiores que uma unidade de pH o que pode causar variações na concentração das substâncias, quer por volatilização ou por degradação.

4.8 Análise das amostras

Os pesticidas analisados por cromatografia a gás (DIA, DEA, trifluralina, atrazina, e parationa metílica) não foram detectados em níveis superiores aos limites de detecção do método (0,02; 0,11; 0,02; 0,17; 0,18 μgL^{-1} respectivamente), nas amostras coletadas nos três períodos: setembro de 2004, janeiro e abril de 2005.

O herbicida 2,4-D analisado por cromatografia líquida, foi detectado na segunda coleta, realizada em janeiro de 2005, nos pontos 3 e 4 (amostra do sistema de distribuição da Sanesul) e no ponto 7 (amostra de poço particular). Na terceira coleta, realizada em abril de 2005, este herbicida foi novamente detectado (0,072-0,22 μgL^{-1} /valores situados entre o limite de detecção e de quantificação do método), nas amostras coletadas nos pontos 3 e 4 do sistema de abastecimento da Sanesul e nos pontos 5, 6 e 8 dos poços particulares.

Um estudo realizado na cidade de Primavera do Leste/MT por Dores, (2004), entre janeiro de 2002 a março de 2003, analisando amostras de água de poços tubulares, de superfície e do lençol freático, detectou os herbicidas atrazina, desetilatrazina e metalaclor em 47% das amostras analisadas. Estes resultados, diferentes dos encontrados neste trabalho, mostram que a avaliação da contaminação da matriz água depende de uma variedade de parâmetros inter-relacionados, tais como: temperatura, índice pluviométrico, características de solo e relevo, características dos pesticidas utilizados.

Um trabalho recente, realizado na Índia em duas áreas, uma com atividade industrial e outra com atividade agrícola, foram pesquisados pesticidas organoclorados e organofosforados em água subterrânea. Para o pesticida parationa metílica, comum a este estudo, foi obtida recuperação de 65%, utilizando cromatografia a gás com detector de captura de elétrons, inferior à deste trabalho (99%); nas seis amostras analisadas não foi detectado o pesticida parationa metílica resultado concordante ao obtido neste trabalho (SANRARAMAKRISNAN; SANGHI, 2005).

A comparação de resultados gerados em clima temperado com aqueles de clima tropical pode não ser a mais adequada, dada às diferenças de tipo de solo, clima e relevo; entretanto, os resultados obtidos na primeira amostragem estão de acordo com aqueles descritos por Albanis, *et al.*, (1998) e Lambropoulou, *et al.*, (2002), em período correspondente à entressafra (inverno), na região agrícola da Grécia. Estes autores estudaram resíduos dos mesmos pesticidas deste trabalho, com exceção do 2,4-D, em água de diversas procedências: água superficial, água subterrânea, água de chuva e água de nascente.

A Tabela 19 apresenta um levantamento resumido dos resultados de análise de amostras de água, em estudos de monitoramento, descritos na literatura, nos quais foram investigados pesticidas comuns a este estudo. Estas investigações, realizadas em diferentes países, confirmam a relevância de gerar dados ambientais sobre a presença dos pesticidas selecionados neste trabalho, que possam fornecer subsídios para traçar um perfil da real contaminação dos recursos hídricos.

Tabela 19: Estudos de monitoramento de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas.

Referência	Recuperação(%)	LD	Matriz	Região e época de estudo	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Palma, <i>et al.</i> (2004)	2,4-D – 99 Simazina – 88 Carbendazin -98	0,10 μgL^{-1} 0,10 μgL^{-1} 0,10 μgL^{-1}	500 mL		
Azevedo <i>et al.</i> (2000)	Atrazina – 95 2,4-DCF – 60 Parationa metílica -118 Trifluralina – 56 DIA – 50 DEA - 86	0,009 μgL^{-1} 0,02 μgL^{-1} 0,01 μgL^{-1} 0,005 μgL^{-1} 0,07 μgL^{-1} 0,01 μgL^{-1}	Superficial	Portugal abril a julho 1996	Atrazina:0,01-2,73 DIA: 0,01 - 0,13 DEA:0,01-0,5
Lambropoulou, <i>et al.</i> (2002)			Superficial	Rio Kalamas, Grecia janeiro a dezembro de 2000	DEA: 0,03-0,09 Trifluralina:0,02-0,30 Atrazina:0,02-0,23 Parationa Metílica:0,05-0,09
Albanis e Hela (1995)	Trifluralina-96,7 Atrazina-80,6 Paratona metílica-109	0,001 μgL^{-1} 0,002 μgL^{-1}	Superficial	Norte da Grécia, de agosto/1993 e junho/1994	Atrazina:0,009-0,140 Parationa metílica: 0,021-0,034
Rodrigues-Mozaz, <i>et al.</i> , 2004	DEA-94 Atrazina-94	0,0005 μgL^{-1} 1,61 ngL^{-1} 2,79 ngL^{-1}	Superficial Tratamento Subterrânea	Barcelona, de fevereiro a agosto de 2002	DEA: 0,002-0,004 Atrazina:0,001-0,463
Laganà, <i>et al.</i> , 2002	2,4-D-98 2,4-DCF-91	1 ngL^{-1} 40 ngL^{-1}	Superficial	Roma, de abril a julho de 2001	2,4-D: não detectado-0,5
Sancararamakrishnan ; Sanghi, 2005	Parationa metílica-62,28	0,020	Subterrânea	Índia, de junho a dezembro de 2003	Parationa metílica: não detectado

As amostras analisadas nos períodos pré-estabelecidos encontram-se dentro do padrão de potabilidade para as moléculas estudadas; mas requer um monitoramento mais detalhado da problemática ambiental, específico para outros analitos usados na região para se ter um mapeamento da água consumida pela população da cidade de Dourados/MS. A princípio, pode-se inferir que a atividade agrícola na região no que tange aos analitos estudados não oferece riscos à população, mas o monitoramento constante destas substâncias e de outros princípios ativos e em épocas diferentes se faz necessários e de responsabilidade pública.

V CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O método é preciso e exato para todas as moléculas investigadas, nas concentrações estudadas, exceto para DIA, que como reportado na literatura, a sua recuperação em cartucho C18 é inferior a 50% na maioria dos casos; provavelmente pela sua maior polaridade quando comparada com as demais substâncias.
- O método é simples e requer pequeno volume de solventes.
- O grande diferencial desta metodologia, em relação aquelas descritas na literatura, refere-se à etapa do condicionamento dos cartuchos: determinou-se uma combinação diferente de solventes o que permitiu um significativo aumento nos valores de recuperação, principalmente do analito trifluralina.
- As recuperações para todas as substâncias situaram-se entre 76 e 107% com desvio padrão relativo entre 2,1 e 8,2, exceto para DIA (45 e 47%).
- Os limites de detecção e quantificação situaram-se entre 0,01 e 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$; 0,033 e 0,48 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, para todos os princípios ativos estudados, demonstrando assim ser possível detectar as substâncias no nível estabelecido pela legislação nacional e da Comunidade Européia. Estes limites são similares aos apresentados na literatura
- Os critérios validados foram: exatidão, precisão, limites de detecção e quantificação, linearidade e sensibilidade.
- A conservação de todos os princípios ativos estudados, em cartucho C18 pelo tempo de 21 dias à -20°C , pode ser realizada, sem comprometer os resultados das análises.
- Os resultados da aplicação do método proposto as 24 amostras de água, em triplicata, nos três períodos de coleta mostraram que a atividade agrícola parece não

interferir na qualidade da água para os pesticidas estudados, no período investigado. Com exceção do 2,4-D, todos os resultados foram inferiores ao limite de detecção do método.

Como perspectivas futuras, sugere-se:

- A investigação da dinâmica dos pesticidas mais utilizados na região e com alto potencial de risco de contaminação de água superficial e subterrânea, para avaliar, com maior precisão, o destino destas substâncias no ambiente aquático.
- Estudos do comportamento de pesticidas em clima tropical, tais como volatilização e interações com o solo, precisam ser incentivados para estabelecer modelos para estas condições climáticas, muito diferentes dos padrões estabelecidos em climas temperados, por exemplo.
- Investigação da presença destas moléculas em água de chuva, dada a volatilidade de muitas destas substâncias.
- Continuidade de estudo de contaminação das águas nesta região, principalmente em águas superficiais, as quais representa, nesta região, o maior potencial para o abastecimento humano.
- Estudos integrados das matrizes ambientais, ar, água e solo, devem ser objeto de trabalhos futuros, para subsidiar tomadas de decisões em processos de políticas públicas referentes à preservação do ambiente e à saúde da população.

VI REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. *Bacias Hidrográficas do Brasil*. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br>>. Acesso em: 20 jan. 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Atrazina*. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/a14.pdf>>. Acesso em: 09 dez. 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *2,4-D*. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/d27.pdf>>. Acesso em: 09 dez. 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Parationa-Metílica*. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/p03.pdf>>. Acesso em: 09 dez. 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Trifluralina*. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/t24.pdf>>. Acesso em: 09 dez. 2003.

AGUILAR, C.; BORRULL, F.; MARCÉ, R. M. On-line and off-line solid-phase extraction with styrene-divinylbenzene-membrane extraction disks for determining pesticides in water by reversed-phase liquid chromatography-diode-array detection. *Journal of Chromatography, A*, n. 754, p. 77-84, 1996.

AGUILAR, C.; FERRER, I.; BORRULL, F.; MARCÉ, R. M.; BARCELÓ, D. Monitoring of pesticides in river water based on samples previously stored in polymeric cartridges followed by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-diode array detection and confirmation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 386, p. 237-248, 1999.

AGROTÓXICOS. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./agropecuario/index.html&contedo=./agropecuario/artigos/agrotoxicos.html#topo>>. Acesso em: 13 maio 2005.

ALBANIS, T. A.; HELA, D. G. Multi-residue pesticide analysis environmental water sample using solid-phase extraction disks and gas-chromatography with flame thermionic and mass-selective detection. *Journal of Chromatography, A*, v. 707, n. 2, p. 283-292, 1995.

ALBANIS, T. A.; HELA, D. G.; SAKELLARIDES, T. M.; KONSTANTINOOU, I. K. Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N.Greece) by means of solid-phase extraction disks and gas chromatography. *Journal of Chromatography, A*, v. 823, p. 59-71, 1998.

ALVES FILHO, J. P. *Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos*. São Paulo: Annablume; Fapesp, 2002.

AMARANTE JR., O. P. *Avaliação do potencial de contaminação por herbicidas – determinação do 2,4-D e do seu principal produto de degradação em solo de campos de eucaliptos*. 2002. 125 f. Tese (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luiz, 2002.

AYRES, M. C. R. *Sistema de abastecimento de água potável no Município de Dourados – MS: caracterização e análise*. 2000. 78 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2000.

AZEVEDO, D. A.; GERCHON, E.; REIS, E. O. Monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from Paraíba do Sul River, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 15, n. 2, p. 292-299, 2004.

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

BARCELO, D.; ALPENDURADA, M. F. A review of sample storage and preservation of polar pesticides in water samples. *Chromatographia*, v. 42, n. 11/12, p. 704-712, 1996.

BELDEN, J. B.; HOFELT, C. S.; LYDY, M. J. Analysis of multiple pesticides in urban storm water using solid-phase extraction. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 38, p. 7-10, 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. Aprova normas e o padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. Portaria n. 36, de 19 de janeiro 1990. *Diário Oficial*, Brasília, de 23 jan. 1990, p. 1651-1654.

BRASIL. Ministério da Saúde. Estabelecer 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 n. 1.469, 29 de dezembro de 2000. *Diário Oficial*, Brasília, n. 1- E, 02 jan. 2001 p. 19, seção 1.

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, 25 de mar, 2004. Disponível em: <http://www.agencia.pb.gov.br/arq/portarian_518mar2004.doc>. Acesso em: 10 fev. 2006.

BROWN, R.; CAPHART, M.; FAUSTINO, P.; FRANKEWICH, R.; GIBBS, J.; LEUTZINGER, E.; LUNN, G.; NG, L.; RAJAGOPALAN, R.; CHIU, Y.; SHEININ, E. Analytical procedures and method validation: highlights of the FDA's draft guidance. *LCGC*, v. 19, n. 1, p. 74-79, 2001. Disponível em: <<http://www.lcgmag.com/lcgc/data/articlestandard/lcgc/492001/3266/article.pdf>>. Acesso em: 08 fev. 2006.

BUTZ, S.; HEBERER, TH.; STAN, H. –J. Determination of phenoxyalkanoic acids and other acidic herbicides at the low ppt level in water applying solid-phase extraction with RP-C₁₈ material. *Journal of Chromatography, A*, v. 677, p. 63-74, 1994.

CAMPANHOLA, C.; BETTIOL, W. Panorama sobre o uso de agrotóxicos no Brasil. In: _____. *Métodos alternativos de controle fitossanitário*. Brasília: Embrapa, 2003. p. 13-51.

CARABIAS-MARTÍNES, R.; RODRÍGUEZ-GONZALO, E.; HERRERO HERNÁNDEZ, E.; ROMÁN, F. J. S.; FLORES, G. P. Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography evaluation of pollution due to herbicides in surface and groundwaters. *Journal of Chromatography, A*, v. 950, p. 157-166, 2002.

CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE. *Normas internacionales para la calidad del agua de bebida*. Disponível em: <<http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacg/e/normas.html>>. Acesso em: 14 fev. 2005.

CITAC/EURACHEM GUIDE. Guide to quality in analytical chemistry. *Eurachem guide*. 2002. p. 57

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (São Paulo). *Ciclo das águas*. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/ciclo.asp>>. Acesso em: 25 maio 2005.

CONHECIMENTOS GERAIS. *Ecologia no Brasil*. Disponível em: <<http://www.conhecimentosgerais.com.br/ecologia-no-brasil-degradacao-da-superficie.html>>. Acesso em: 23 mar. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Classifica segundo seus usos preponderantes, em nove classes, as águas doces, salobras e salinas do território nacional. Resolução n. 20, de 18 de junho de 1986. *Diário Oficial*, Brasília, DF, 30 jul. 1986.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Resolução n. 357*, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 09 fev. 2006

COUPE, R. H.; MANNING, M. A.; FOREMAN, W. T.; GOOLSBY, D. A. Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April-September 1995. *The Science of Total Environment*, v. 248, p. 227-240, 2000.

DALVIE, M. A.; SINANOVIC, E.; LONDON, L.; CAIRNCROSS, E.; SOLOMON, A.; ADAM, H. Cost analysis of ELISA, solid-phase extraction, and solid-phase microextraction for the monitoring of pesticides in water. *Environmental Research*, v. 98, p. 143-150, 2005.

D'ASCENZO, G.; GENTILI, A.; MARCHESI, S.; PERRET, D. Determination of arylphenoxypropionic herbicides in water by liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography, A*, v. 813, p. 285-297, 1998.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-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. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

EGLI, H.; DASSENAKIS, M.; GARELICK, H.; VAN GRIEKEN, R.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; KLASINC, L.; KÖRDEL, W.; PRIEST, N.; TAVARES, T. Minimum requirements for reporting analytical data for environmental samples. *Pure and Applied Chemistry*, v. 75, n. 8, p. 1097-1106, 2003.

EL-KABBANY, S.; RASHED, M. M.; ZAYED, M. A. Monitoring of the pesticide levels in some water supplies and agricultural land, in El-Haram, Giza (A.R.E). *Journal of Hazardous Materials*, v. A72, p. 11-21, 2000.

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. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F. Comparison of three different poly(dimethylsiloxane) – divinylbenzene fibres for the analysis of pesticide multiresidues in water samples: structure and efficiency. *Journal of Chromatography, A*, v. 963, p. 19-26, 2002.

GUERRA, M. S.; SAMPAIO, D. P. A. *Receituário agrônomo*. São Paulo: Globo, 1991. p. 11.

HEBERER, TH.; BUTZ, S.; STAN, H. –J. Analysis of phenoxy-carboxylic acids and other acidic compounds in tap, ground, surface and sewage water at the low ng/l level. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 58, p. 43-53, 1995.

HERNANDEZ, 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. *Analytical Chemistry*, v. 72, p. 2313-2322, 2000.

INCORVIA MATTINA, M. J. Determination of chlorophenoxy acids using high-performance liquid chromatography-particle beam mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, v. 542, p. 385-395, 1991.

INSTITUTO GEOLÓGICO E MINEIRO (Portugal). *Contaminação de água subterrânea*. Disponível em: <http://www.igm.ineti.pt/edicoes_online/diversos/agua_subterranea/aguaterra.htm>. Acesso em: 09 maio 2005.

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. *Journal of Chromatography, A*, v. 879, 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. *Journal of Chromatography, A*, v. 737, p. 67-74, 1996.

LAGANÀ, 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. *Analytica Chimica Acta*, v. 462, p. 187-198, 2002.

LAMBROPOULOU, D. A.; SAKKAS, V. A.; HELA, D. G.; ALBANIS, T. A. application of solid-phase microextraction in the monitoring of priority pesticides in the Kalamas River (N.W. Greece). *Journal of Chromatography, A*, v. 963, p. 107-116, 2002.

LAMBROPOULOU, D. A.; KONSTANTINOY, K.; ALBANIS, T. A. Determination of fungicides in natural waters using solid-phase microextraction and gas chromatography coupler with electron-capture and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography, A*, v. 893, p. 143-156, 2000.

LOPES, M. N. T. *Efeito de sistemas de manejo de solo e de doses de nitrogênio em interação pastagem/soja*. 2001. 60 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2001.

MA, W. T.; FU, K. K.; CAI, Z.; JIANG, G. B. Gas chromatography/mass spectrometry applied for the analysis of triazine herbicides in environmental waters. *Chemosphere*, v. 52, p. 1627-1632, 2003.

MARTÍNEZ, R. C.; GONZALO, R. E. R.; LAESPADA, M. E. F.; SAN ROMÁN, F. J. S. Evaluation of surface- and ground-water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). *Journal of Chromatography, A*, v. 869, p. 471-480, 2000.

MENOR-HIGUERUELO, S.; PÉREZ-ARRIBAS, L. V.; LEÓN-GONZÁLES, M. E.; POLO-DÍEZ, L. M. Solid-phase extraction of chlorophenoxy acid herbicides by means of polymeric resins functionalized with quaternary ammonium groups. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, v. 25, n. 3, p. 445-461, 2002.

MATSUI, J.; FUJIWARA, K.; UGATA, S.; TAKEUCHI, T. Solid-phase extraction with a dibutylmelamine-imprinted polymer as triazine herbicide-selective sorbent. *Journal of Chromatography, A*, v. 889, p. 25-31, 2000.

PALMA, G.; SAÑCHEZ, 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, p. 763-77, 2004.

PANSHIN, S.; CARTER, D. S.; BAYLERSS, E. R. Analysis of atrazine and four degradation products in the pore water of the Vadose Zone, central Indiana. *Environmental Science and Technology*, v. 34, p. 2131-2137, 2000.

PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E.; KARPOUZAS, D. G.; PATSIAS, 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. *Science of the Total Environment*, v. 321, p. 127-146, 2004a.

PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E.; KARPOUZAS, D. G.; PATSIAS, 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. *Science of the Total Environment*, v. 321, p. 147-164, 2004b.

PASCHOAL, A. D. *Pragas, praguicidas e a crise ambiental: problemas e soluções*. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 1979. p. 33.

PHENOMENEX. SPE reference manual & users guide. 2000. 1 CD-Rom.

PINTO, G. M. F.; JARDIM, I. C. S. F. Use of solid phase extraction and HPLC for determination of herbicide multiresidue recoveries in water. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, v. 25, n. 7, p. 1093-1101, 2002.

PINTO, G. M. F.; JARDIM, I. C. S. F. Use of solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography for the determination of triazine residues in water: validation of the method. *Journal of Chromatography, A*, v. 869, p. 463-469, 2000.

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. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, p. 4103-4108, 2000.

QUEIROZ, S. C. N. *Determinação multirresíduos em água por cromatografia líquida de alta eficiência com ênfase em detecção por espectrometria de massas e novos solventes para extração em fase sólida*. 2001. 153 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

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. *Journal of Chromatography, A*, v. 938, p. 3-13, 2001.

RABINI, M. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RODRIGUES, G. S. Agrotóxicos e contaminação ambiental no Brasil. In: CAMPANHOLA, C.; BETTIOL, W. *Métodos alternativos de controle fitossanitário*. Brasília: Embrapa, 2003. p. 217-265.

RODRIGUES-MOZAZ, S.; ALDA, M. J. L.; BARCELÓ, D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography, A*, v. 1045, p. 85-92, 2004.

RUMP, H. H.; KRIST, H. *Laboratory manual for the examination of water, wastewater and soil*. 2nd ed. Wellington: VCH, 1992. 190 p.

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

SANKARARAMAKRISHNAN, N.; SHARMA, A. K.; SANGHI, R. Organochlorine and organophosphorous pesticide residues in ground water and surface waters of Kanpur, Uttar Pradesh, India. *Environment International*, v. 31, p. 113-120, 2005.

SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE. Mato Grosso do Sul. *Bacia hidrográfica do Rio Dourados: diagnóstico e implantação da rede básica de monitoramento da qualidade das águas*. Campo Grande, 2000.

SCORZA JR., R. P. *Contaminação de água por agrotóxicos*. Disponível em: <<http://www.jornalexpress.com.br>>. Acesso em: 25 maio 2005.

SCRIBNER, E. A.; THURMAN, E. M.; ZIMMERMAN, L. R. Analysis of herbicide metabolites in surface and ground water of the United States. *The Science of the Total Environment*, n. 248, p. 157-167, 2000.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TÓXICO-FARMACOLÓGICAS. *Intoxicações humanas por agrotóxicos no Brasil*. Disponível em: <<http://www.cict.fiocruz.br/intoxicacoeshumanas/2002/brasil2002.htm>>. Acesso em: 13 abr. 2005.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDÉA, M. M. Monitoramento de risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações. *Embrapa Meio Ambiente*, 2004. 29 p. Documento 42.

SPRINGWAY . *A água no mundo*. Disponível em: <<http://www.springway.com.br/aagu/aamu.html>>. Acesso em: 23 mar. 2005.

SUDO, M.; KUNIMATSU, T.; OKUBO, T. Concentration and loading of pesticide residues in Lake Biwa basin (Japan). *Water Research*, v. 36, p. 315-329, 2002.

THEIR, H. P.; ZEUMER, H. *Manual of pesticide analysis*. New York: Verlag Chemie, 1987. 433 p.

THORSTENSEN, C.; LODE, O.; CHRISTIANSEN, A. L. Development of a solid-phase extraction method for phenoxy acids and bentazone in water and comparison to a liquid-liquid extraction method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, p. 5829-5833, 2000.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for interlaboratory validation of methods of analysis. *IUPAC Technical Report*, 2002.

TOMITA, R. Y.; BEYRUTH, Z. Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. *O Biológico*, v. 64, n. 2, p. 135-142, 2002. Disponível em: <<http://www.geocities.com/~esabio/tomita.htm>>. Acesso em: 09 maio 2005.

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

VINK, M.; VAN DER POLL, J. M. Gas chromatographic determination of acid herbicides in surface water samples with electron-capture detection and mass spectrometric. *Journal of Chromatography, A*, v. 733, p. 361-366, 1996.

ANEXO 1



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL

**“AVALIAÇÃO DE PESTICIDAS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E
SUBTERRÂNEAS DA MICROBACIA DO RIO DOURADOS UTILIZADAS PARA
CONSUMO HUMANO”**

Doutoranda: Mara Nilza Teodoro Lopes (Docente da UFMS-Câmpus de Dourados)

Ficha de coleta em poço ou cisterna

Endereço: _____

Nome: _____

Data da coleta: ___/___/___ Horário: ___hs Volume: ___m³

Temp.: ___°C

Tipo de poço: tubular () Data da perfuração: ___/___/___

Cisterna ()

Quem perfurou: _____

Profundidade: _____

Diâmetro: _____

Vazão: _____m³/h

Disponibilidade de água durante o ano: _____

Proteção sanitária: _____

Filtro: sim () Profundidade do filtro: _____

não ()

Tipo de material do poço: _____

Tem caixa d'água? () sim () não

limpa a caixa: () 2 vezes ao ano () 1 vez ao ano () outros

Outras informações: _____



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL

**“AVALIAÇÃO DE PESTICIDAS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E
SUBTERRÂNEAS DA MICROBACIA DO RIO DOURADOS UTILIZADAS PARA
CONSUMO HUMANO”**

Doutoranda: Mara Nilza Teodoro Lopes (Docente da UFMS-Câmpus de Dourados)

Ficha para coleta em torneira

Endereço: _____

Nome: _____

Data da coleta: ___/___/___ Horário: _____hs Volume: _____m³

Temp.: _____°C

Consumo mensal: _____m³

Uso da água:

() cozinhar () beber () uso geral

Disponibilidade de água durante o ano: _____

Aparência da água:

Cor: () usualmente () raramente () nunca

Cheiro: () usualmente () raramente () nunca

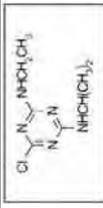
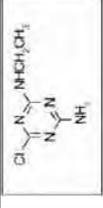
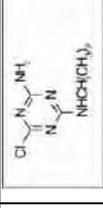
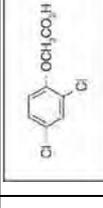
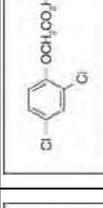
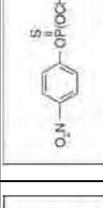
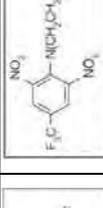
Tem caixa d'água? () sim () não

limpa a caixa: () 2 vezes ao ano () 1 vez ao ano () outros

Outras informações: _____

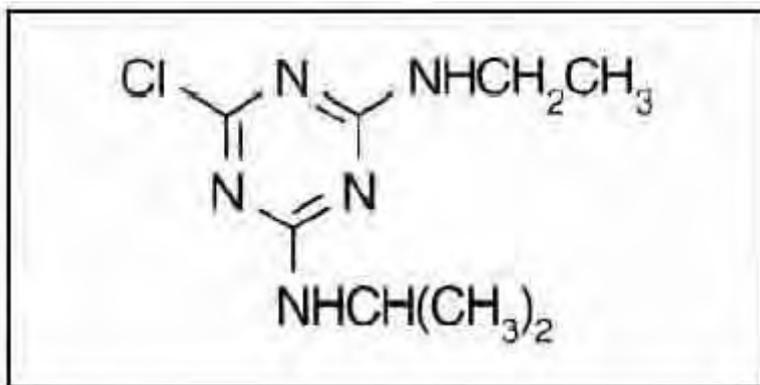
ANEXO 2

Tabela 20: Algumas propriedades das substâncias estudadas. (Anvisa, 2003)

Propriedades	Atrazina	Desisopropilatrazina (DIA)	Desetilatrazina (DEA)	2,4-D	2,4-DCF	Paration metílico	Trifluralina
Nome químico	6-chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	6-chloro-N2-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	6-chloro-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	ácido 2,4-diclorofenolacético	2,4-diclorofenol	O,O-dimetil O-4-nitrofenol tionofosfato	α, α, α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina
Grupo químico	Triazina			Ácido ariloxiacetônico)		Organofosforado	Dinitroanilina
Classe	Herbicida			Herbicida		Inseticida e acaricida	Herbicida
Classificação toxicológica	Classe III	Metabólico da atrazina	Metabólico da atrazina	Classe I	Metabólico do 2,4-D	Classe III	Classe III
Uso agrícola	Pré e pós-emergente			Pré e pós-emergente		Pré-emergente	Pré-emergente
Solubilidade em água	33 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	-	-	311 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	-	55 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	0,2 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
Pressão de vapor	3,9.10 ⁻⁵ Pa (25°C)			1,1.10 ⁻² Pa (20°C)		2,0.10 ⁻⁴ Pa (20°C)	1,1.10 ⁻⁴ mmHg
Coefficiente de partição octanol-água (log K _{ow})	2,5 (25°C)			2,58-2,83 (pH 1)		3,0 (25°C)	5,07 (25°C)
Estrutura Molecular							

ATRAZINA

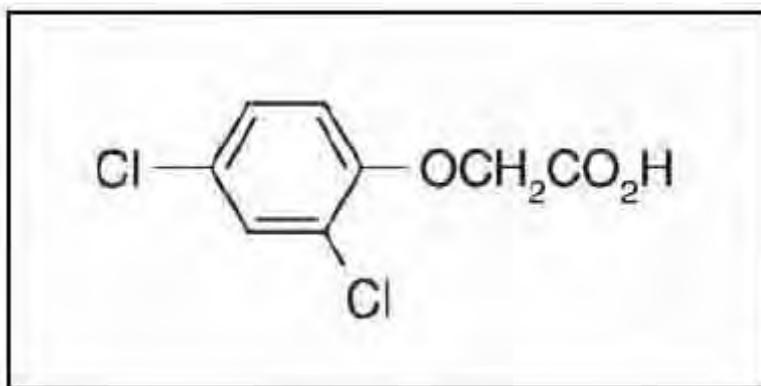
- a) Ingrediente ativo ou nome comum: ATRAZINA (atrazine)
- b) N° CAS: 1912-24-9
- c) Nome químico: 6-chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
- d) Fórmula bruta: C₈H₁₄ClN₅
- e) Fórmula estrutural:



- f) Grupo químico: Triazina
- g) Classe: Herbicida
- h) Classificação toxicológica: Classe III
- i) Uso agrícola: aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, milho, pinus, seringueira, sisal e sorgo (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA,2003).

2,4-D

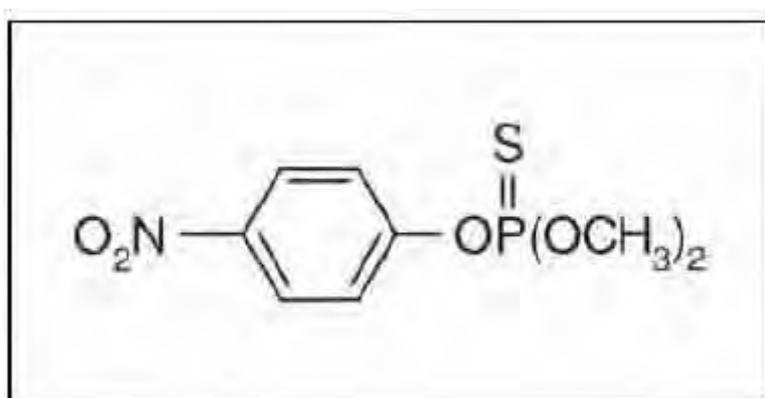
- a) Ingrediente ativo ou nome comum: 2,4-D (2,4-D)
- b) N° CAS: 94-75-7
- c) Nome químico: (2,4-dichlorophenoxy)acetic acid
- d) Fórmula bruta: C₈H₆Cl₂O₃
- e) Fórmula estrutural:



- f) Grupo químico: Ácido ariloxialcanóico
- g) Classe: Herbicida
- h) Classificação toxicológica: Classe I
- i) Uso agrícola: aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003).

PARATIONA-METÍLICA

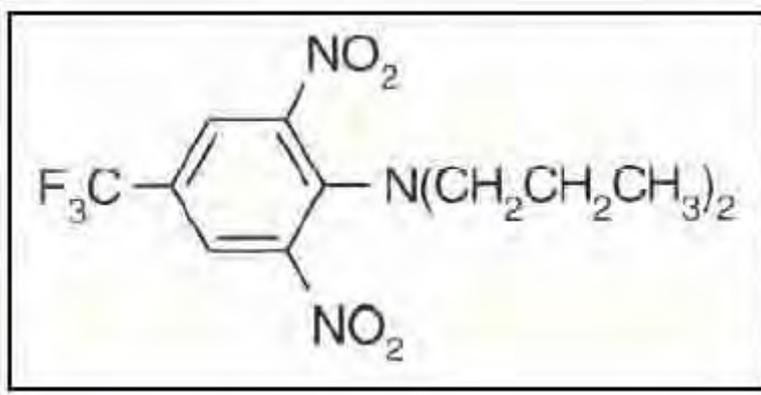
- a) Ingrediente ativo ou nome comum: PARATIONA- METÍLICA (parathion methyl)
- b) N° CAS: 298-00-0
- c) Nome químico: O,O-dimethyl O-4-nitrophenyl phosphorothioate
- d) Fórmula bruta: C₈H₁₀NO₅PS
- e) Fórmula estrutural:



- f) Grupo químico: Organofosforado
- g) Classe: Inseticida e acaricida
- h) Classificação toxicológica: Classe I
- i) Uso agrícola: aplicação foliar nas culturas de algodão, alho, arroz, batata, cebola, feijão, milho, soja e trigo (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA,2003).

TRIFLURALINA

- a) Ingrediente ativo ou nome comum: TRIFLURALINA (trifluralin)
- b) N° CAS: 1582-09-8
- c) Nome químico: á,á,á-trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine
- d) Fórmula bruta: C₁₃H₁₆F₃N₃O₄
- e) Fórmula estrutural:



- f) Grupo químico: Dinitroanilina
- g) Classe: Herbicida
- h) Classificação toxicológica: Classe III
- i) Uso agrícola: aplicação em pré-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, alho, amendoim, arroz, berinjela, cana-de-açúcar, cebola, cenoura, citros, couve, couve-flor, eucalipto, feijão, feijão-vagem, girassol, gladiolo,

mamona, milho, pimentão, pinus, quiabo, repolho, seringueira, rosa, soja e tomate(AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA,2003).

ANEXO 3

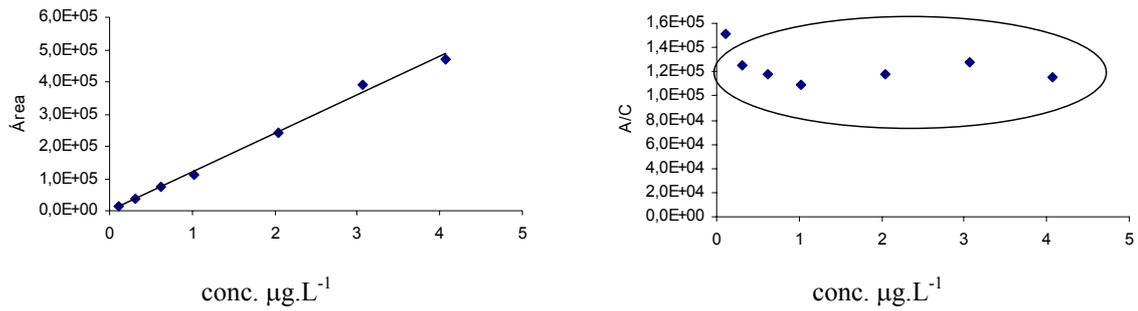


Figura 16: Curva analítica e de linearidade para desisopropilatrastina (DIA)

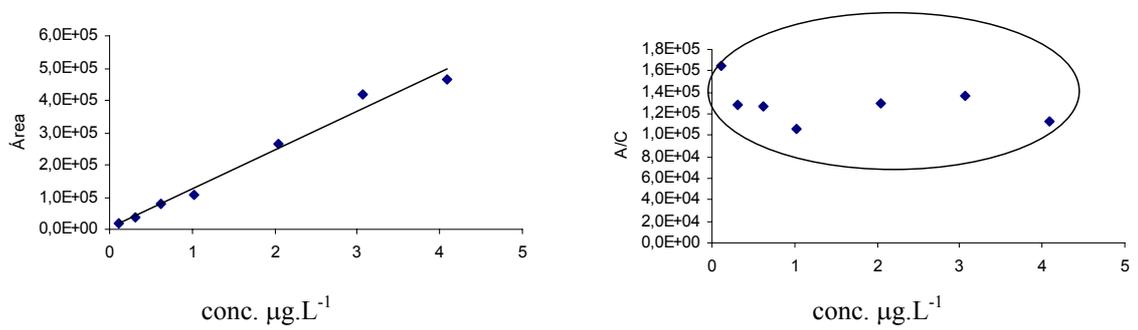


Figura 17: Curva analítica e de linearidade para desetilatrastina (DEA)

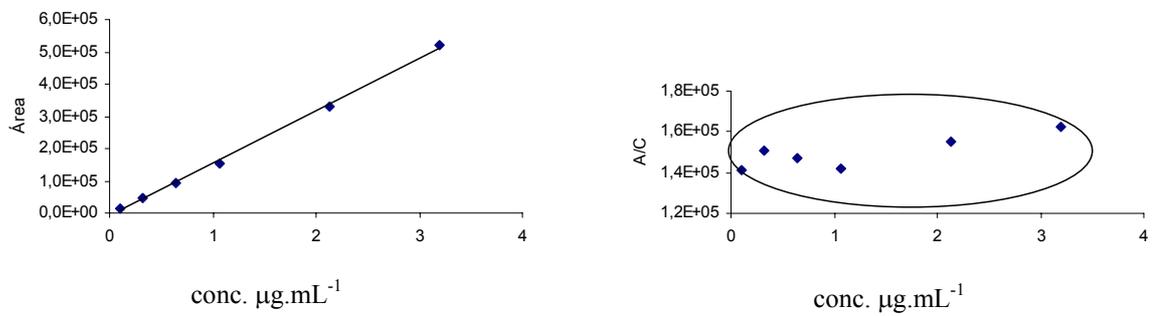


Figura 18: Curva analítica e de linearidade para atrastina

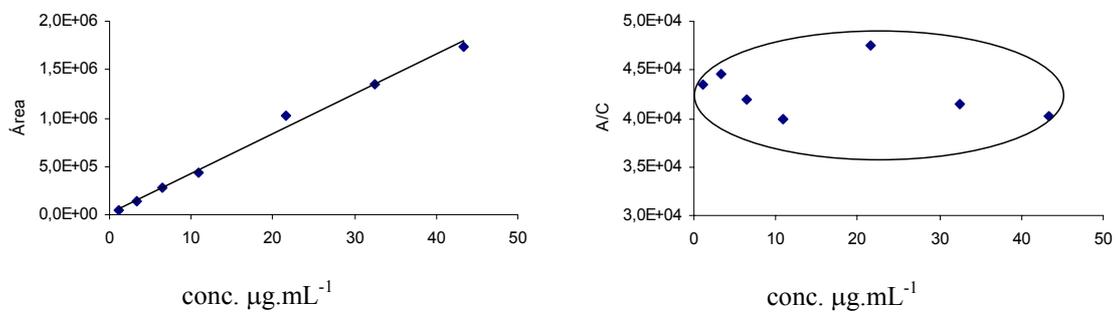


Figura 19: Curva analítica e de linearidade para trifluralina

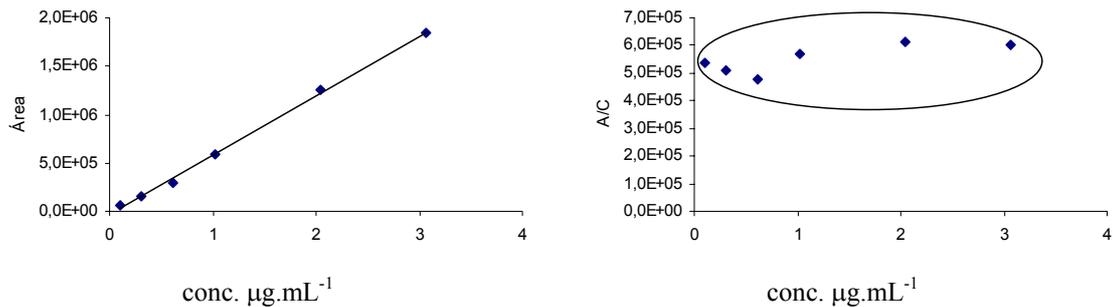


Figura 20: Curva analítica e de linearidade para Parationa Metilica

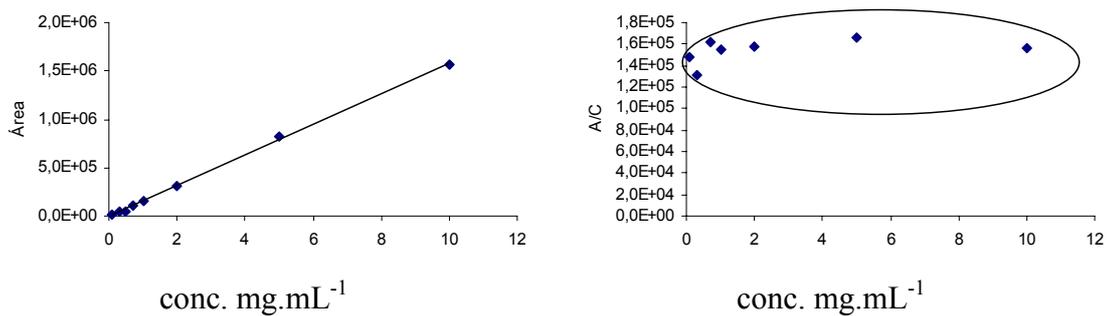


Figura 21: Curva analítica e de linearidade para ácido 2,4-Diclorofenolacético (2,4-D)

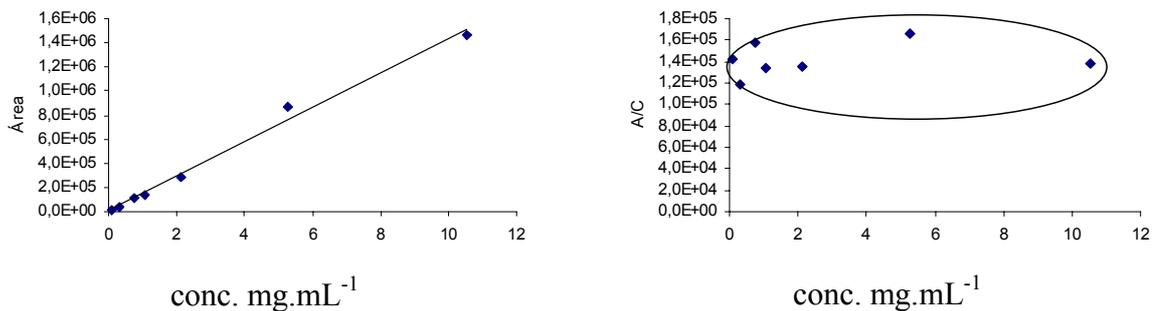


Figura 22: Curva analítica e de linearidade para 2,4-Diclorofenol (2,4-DCF)

ANEXO 4

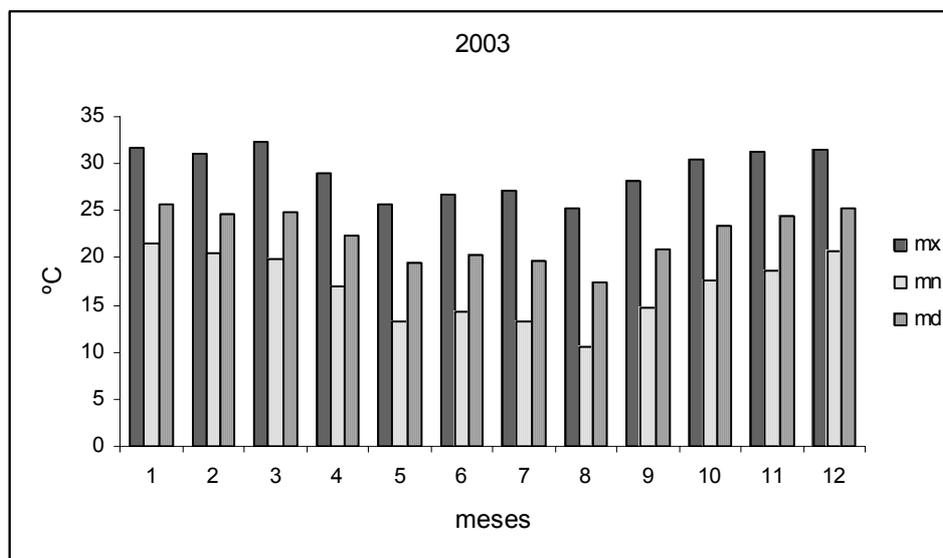


Figura 23: Temperatura máxima(mx), mínima(mn) e média(md), no ano de 2003 em Dourados/MS (Fonte: estação Climatológica NCA/CPDO/UFMS)

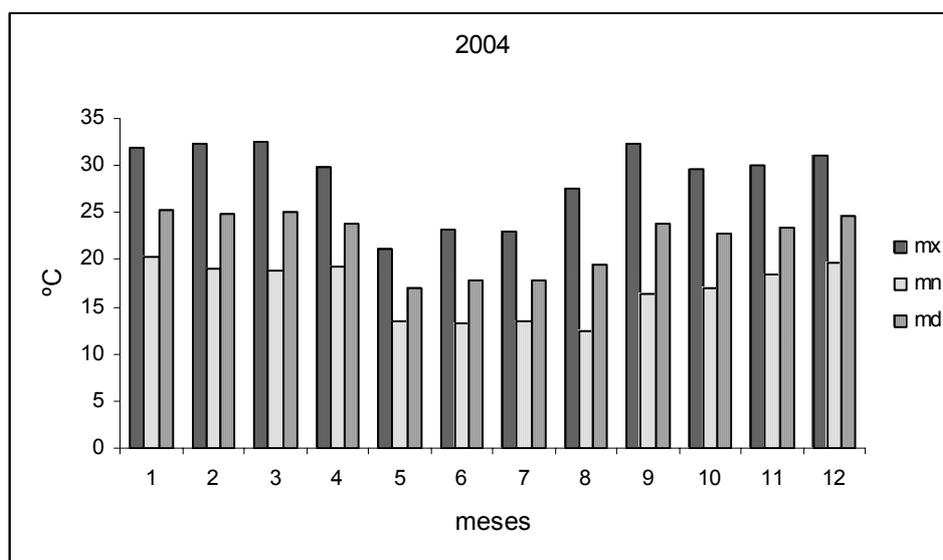


Figura 24: Temperatura máxima(mx), mínima(mn) e média(md), no ano de 2004 em Dourados/MS (Fonte: estação Climatológica NCA/CPDO/UFMS)

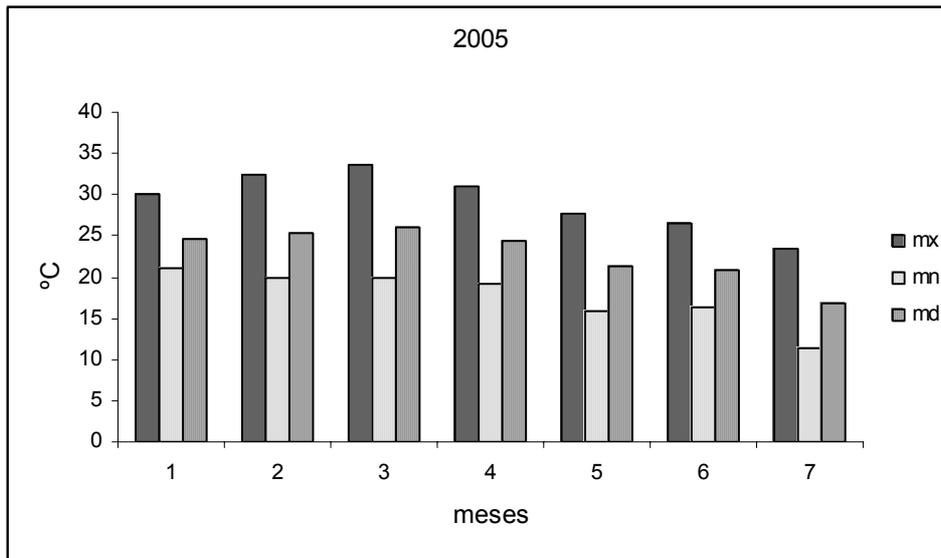


Figura 25: Temperatura máxima(mx), mínima(mn) e média(md), no ano de 2005 em Dourados/MS (Fonte: estação Climatológica NCA/CPDO/UFMS)

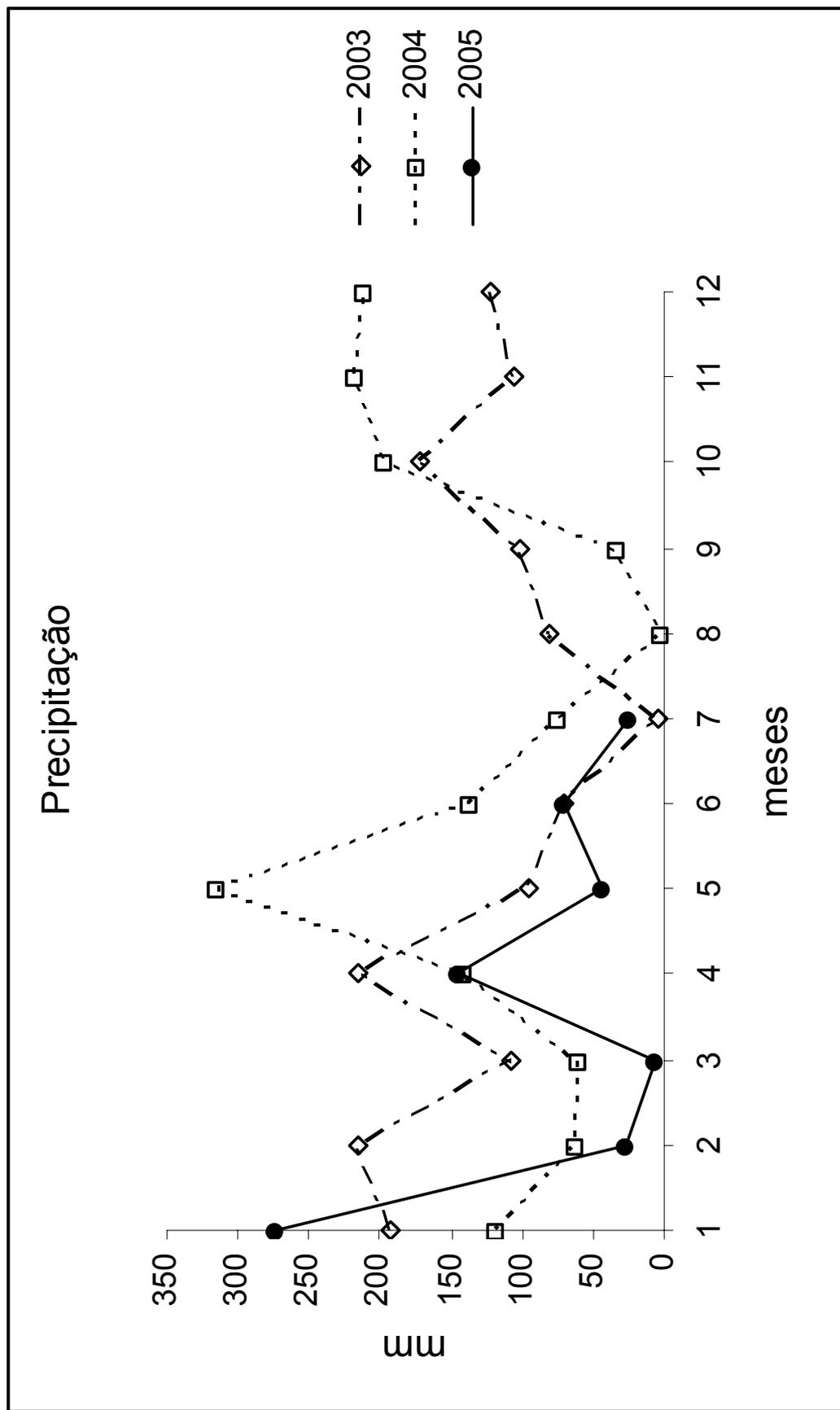


Figura 26: Precipitação total em Dourados/MS de janeiro/2003 a julho/2005 (Fonte: estação climatológica NCA/CPDO/UFMS)

ANEXO 5

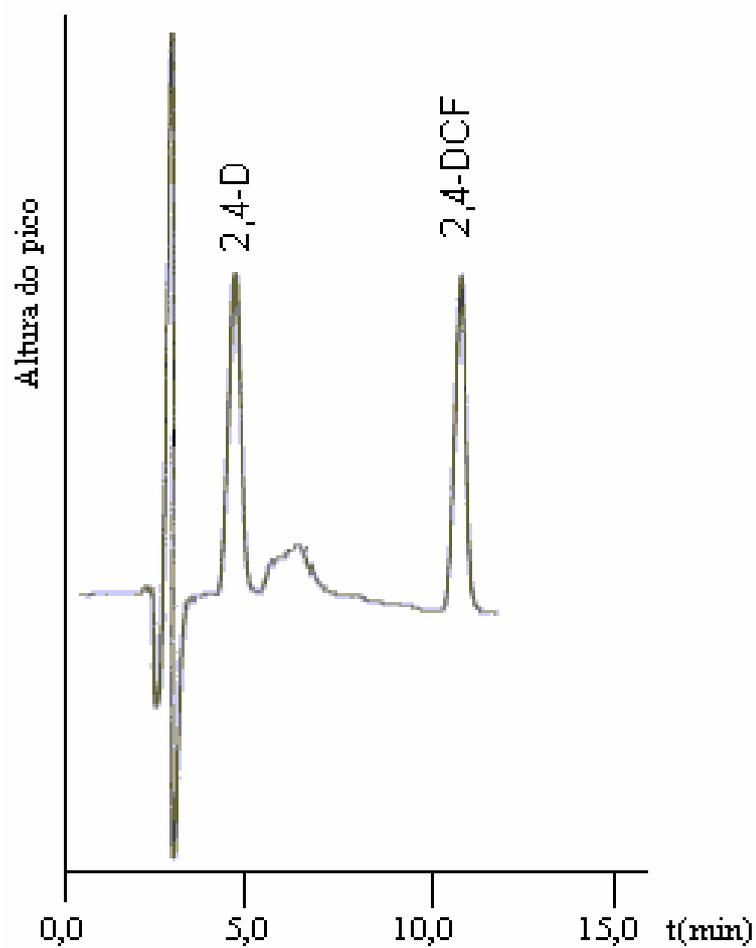


Figura 27: Cromatograma obtido a partir de solução padrão dos pesticidas 2,4-D e 2,4-DCF ($2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$), (CLAE/UV) $\lambda = 230\text{nm}$; fluxo = $0,7\text{mLmin}^{-1}$ (FM=metanol:tampão formiato de amônio (60:40, v/v) pH = 4,5)

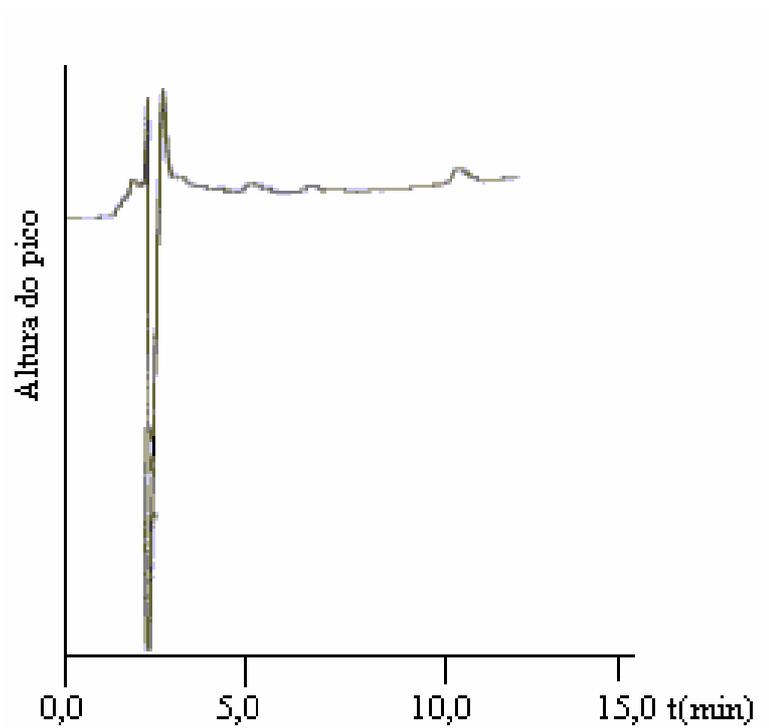


Figura 28: Cromatograma CLAE/UV (230nm) da amostra testemunha para 2,4-D e 2,4-DCF

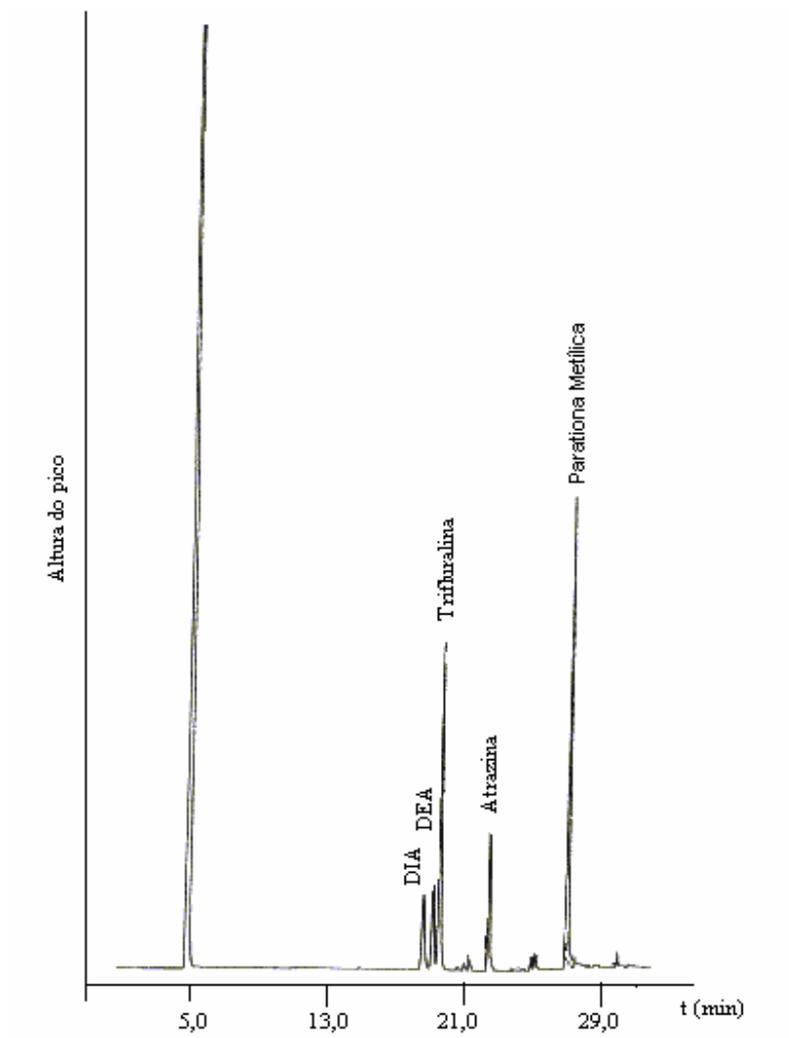


Figura 29: Cromatograma obtido a partir de solução padrão dos pesticidas DIA(1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$), DEA (1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Trifluralina (10,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Atrazina (1,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e Parationa Metilica (1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$). (CG/DTE: Tinjetor = 240°C; Tdetector= 320°C; Tcoluna= 140°C(1min), 5°C.min⁻¹, 180°C(10min), 5°C.min⁻¹, 260°C(5min))

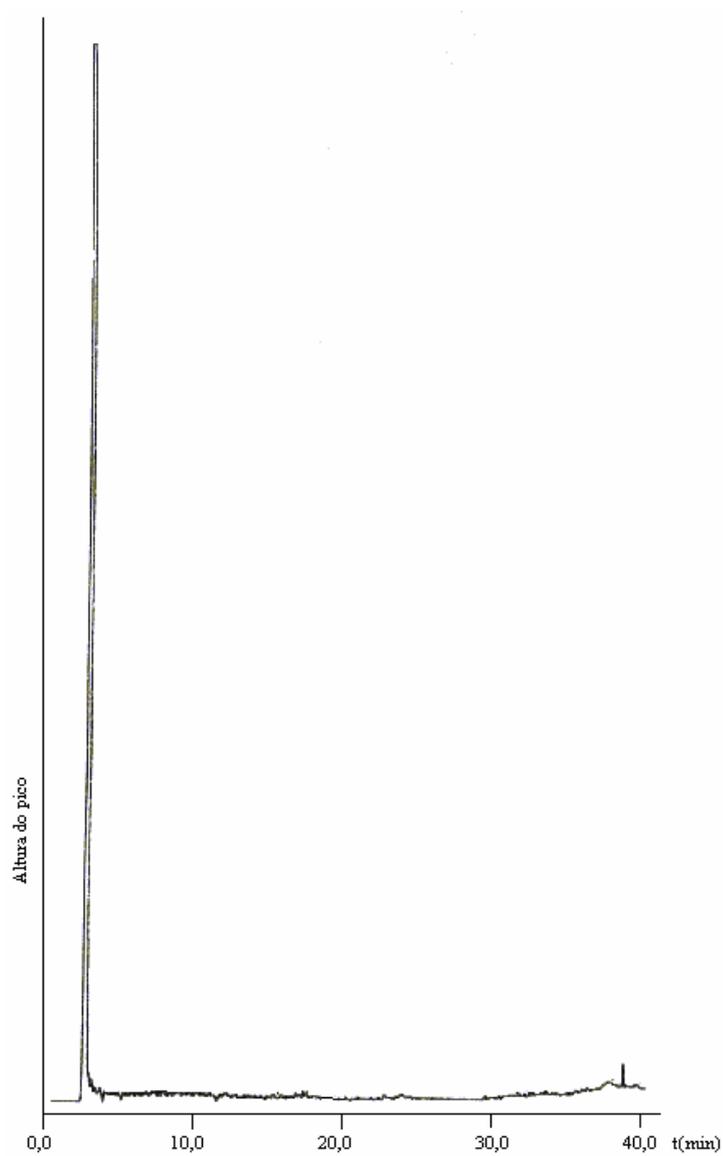


Figura 30: Cromatograma CG/DTE da análise da amostra testemunha para DIA, DEA, Trifluralina, Atrazina e Parationa Metilica