

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CAMPUS DE JABOTICABAL**

**CLASSIFICAÇÃO E EFICIÊNCIA DE MATERIAIS E DE
VESTIMENTAS DE PROTEÇÃO NO TRABALHO COM
AGROTÓXICOS**

MSc. Letícia Ane Sizuki Nociti Francischini

Engenheira Agrônoma

JABOTICABAL – SÃO PAULO - BRASIL

Fevereiro de 2009

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CAMPUS DE JABOTICABAL**

**CLASSIFICAÇÃO E EFICIÊNCIA DE MATERIAIS E DE
VESTIMENTAS DE PROTEÇÃO NO TRABALHO COM
AGROTÓXICOS**

Letícia Ane Sizuki Nociti Francischini

Orientador: Prof. Dr. Joaquim Gonçalves Machado Neto

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Campus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Agronomia (Produção Vegetal)

**JABOTICABAL – SÃO PAULO - BRASIL
Fevereiro de 2009**

Francischini, Letícia Ane Sizuki Nociti
F818c Classificação e eficiência de materiais e de vestimentas de
proteção no trabalho com agrotóxico / Letícia Ane Sizuki Nociti
Francischini. – – Jaboticabal, 2009
x, 71 f. ; il.; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Ciências Agrárias e Veterinárias, 2009

Orientador: Joaquim Gonçalves Machado Neto

Banca examinadora: Maurício Leite de Oliveira, Manoel Lima de
Menezes, Núbia Maria Correia, Claudinei da Cruz.

Bibliografia

1. Segurança ocupacional. 2. Glifosato. 3. Tiofanato metílico. I.
Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 632.95.024

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

Msc. LETÍCIA ANE SIZUKI NOCITI FRANCISCHINI – nascida em 14 de março de 1978 em Jaboticabal, São Paulo, é Engenheira Agrônoma graduada pela Faculdade de Agronomia “Dr. Francisco Maeda” – FAFRAM, em janeiro de 2001. Coursou especialização em Proteção de Plantas pela Universidade Federal de Viçosa (UFV) em 2001. Obteve o título de mestre em Agronomia, Área de Concentração em Produção Vegetal pela Faculdade de Ciências Agronômicas e Veterinária – Unesp, Campus de Jaboticabal, em fevereiro 2005. Ingressou no curso de doutorado, no programa de pós-graduação em Agronomia, Área de Concentração em Produção Vegetal pela Faculdade de Ciências Agronômicas e Veterinária – Unesp, Campus de Jaboticabal, em março de 2005.

Dedico,

Aos meus pais, Paulo Roberto Huss Nociti e Eunice José Sizuki Nociti, pelo amor, dedicação, compreensão e ensinamentos de vida e aos meus irmãos Paulo Roberto Sizuki Nociti e Maria Eunice Sizuki Nociti, pelo amor e amizade.

Aos meus familiares, cunhados, sobrinho, tios, primos, avós e sogra pela compreensão e carinho.

Ofereço,

Ao meu esposo, Fabrício José Biasotto Francischini, pelo amor, amizade e compreensão nos momentos difíceis durante a realização deste trabalho.
Obrigado por sempre estar ao meu lado.

Agradecimentos

Á Deus...

Ao Prof. Dr. Joaquim Gonçalves Machado Neto pela orientação, confiança e oportunidade para a realização deste trabalho.

Ao querido amigo Claudinei da Cruz, pelas correções no texto, pela amizade e muita paciência no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus queridos amigos de laboratório: Maurício Leite de Oliveira, Wilson G. Manrique, Ângela A. Machado, George F. G. de Carvalho, José Rodolfo Guimarães, Rodrigo A. A. Román, Louise de S. Medeiros, Jaqueline P. de Souza, Silvia Patrícia Carraschi, Ana Carla Coleoni, Melina Espanhol, Maurício Botti, Daniele A. Duó, Bruno B. A. Duó, em especial aos amigos Elissandra Ulbricht Winkaler e Artur F. Barrêto.

À amiga Célia Regina Trostdorf, pela dedicação e amizade.

Às amigas Aline Almeida, Milena Alves de Souza e Milena Penteado Chaguri pelas correções deste trabalho e amizade.

Aos estagiários Caio D. Bracialli, Marta Rigon, Bárbara L. Schiavetti e Matheus Vilhena Parenti, pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Marcelo da Costa Ferreira, Prof. Pedro Luís da Costa Aguiar Alves e a Profa. Dra. Núbia Maria Correia, pela amizade.

A todos os funcionários do Departamento de Fitossanidade, Natalina D. Curci, Maria Isabel V. da Costa Ferreira, Raquel Matassa de Assis, Reinaldo Longo e em especial ao Gilson José Leite e à Márcia Macri. Muito Obrigada!

Ao Prof. Dr. Manoel Lima de Menezes, do Departamento de Química da FC/UNESP/Bauru pela disponibilidade em nos atender.

Ao Prof. José Carlos Barbosa e aos colegas Gleibson D. Cardoso e Severino pela ajuda na análise estatística.

Ao programa de Pós-graduação em Agronomia, em especial a Karina Severo e Márcia Luciana Natarele dos Santos, pelo apoio e paciência.

Aos funcionários da Fazenda Cambuhy Agrícola LTDA, no Município de Matão-SP, pelo apoio e disponibilidade para realização deste trabalho.

Aos funcionários da Usina Cosan, Unidade-Bonfim, no Município de Guariba – SP, pelo apoio e disponibilidade para realização deste trabalho.

Enfim, a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho. Muito Obrigada!

Este trabalho foi financiado pelo CNPq e a CAPES (Bolsa de doutoramento) e pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), auxílio pesquisa proc. 2005/60387- 0.

SUMÁRIO

	Página
Resumo	ix
Abstract	x
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	04
3. REVISÃO DE LITERATURA	05
3.1. EPI (Equipamento de Proteção Individual)	05
3.2. Estudos em condições de laboratório	07
3.3. Estudos em condições de campo	10
4. MATERIAL E MÉTODOS	13
4.1. Estudo em condições de laboratório (caracterização do local e dos produtos utilizados)	13
4.1.1. Condições cromatográficas.....	13
4.1.1.1. Análise do tiofanato metílico.....	13
4.1.1.2. Análise do glifosato	15
4.1.2. Avaliação de repelência, retenção e penetração pela norma F 2130 (ASTM, 2001).....	17
4.1.2.1. Tiofanato metílico	17
4.1.2.2. Glifosato	20
4.1.2.3. Análise dos resultados obtidos com a aplicação da norma F 2130 (ASTM, 2001)	23
4.1.3. Avaliação da resistência a permeação pela norma F 739 (ASTM, 1999).....	24
4.1.3.1. Tiofanato metílico	24
4.1.3.2. Glifosato	27

4.1.3.3. Análise dos resultados obtidos com a aplicação da norma F 739 (ASTM, 1999)	27
4.1.3.3.1. Tiofanato metílico.....	27
4.1.3.3.2. Glifosato.....	28
4.2. Estudo em condições de campo (caracterização dos locais)	28
4.2.1. Caracterização das culturas, das condições ambientais e dos métodos de pulverização utilizados	28
4.2.1.1. Cultura de citros	29
4.2.1.2. Cultura de cana-de-açúcar	29
4.2.2. Métodos de lavagens empregados nas vestimentas	31
4.2.2.1. Cultura de citros	31
4.2.2.2. Cultura de cana-de-açúcar	32
4.2.3. Avaliação da eficiência das vestimentas	34
4.2.3.1. Cultura de citros	36
4.2.3.2. Cultura de cana-de-açúcar	39
4.2.4. Método de extração do traçador utilizado	40
4.2.5. Análise dos resultados de eficiência das vestimentas	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1. Repelência, retenção e penetração (ASTM F 2130, 2001 e ISO 16602, 2007)	44
5.1.1. Tiofanato metílico.....	44
5.1.2. Glifosato	47
5.2. Resistência à permeação (ASTM F 739, 1999 e ISO 16602, 2007)	50
5.2.1. Tiofanato metílico.....	50
5.2.1.1. Análise Estatística.....	51
5.2.2. Glifosato	51
5.3. Avaliação da eficiência das vestimentas.....	52
5.3.1. Cultura de citros	53
5.3.2. Cultura de cana-de-açúcar.....	53

6. CONCLUSÕES.....	63
---------------------------	-----------

7. REFERÊNCIAS	64
-----------------------------	-----------

TABELAS

	Página
Tabela 1. Materiais hidrorrepelentes avaliados, empresas fabricantes, características e gramatura.....	17
Tabela 2. Porcentagem de recuperação do tiofanato metílico nas concentrações de 500 mgL ⁻¹ e 500 gL ⁻¹ dos materiais hidrorrepelentes para realização dos testes da norma F 2130 (ASTM, 2001).....	20
Tabela 3. Materiais hidrorrepelentes avaliados, empresas fabricantes, características e gramatura.....	21
Tabela 4. Porcentagem de recuperação do glifosato nas concentrações de 480 gL ⁻¹ e 12 gL ⁻¹ dos materiais hidrorrepelentes para realização dos testes da norma F 2130 (ASTM, 2001).....	23
Tabela 5. Classificação quanto à repelência e à penetração dos agrotóxicos nos materiais hidrorrepelentes pela norma 16602 (ISO, 2007).....	24
Tabela 6. Materiais impermeáveis avaliados, empresas fabricantes, características e gramatura.....	25
Tabela 7. Tempo das amostragens para avaliar a permeação dos agrotóxicos nos materiais de proteção pela norma F 739 (ASTM, 1999).....	26

Tabela 8. Classificação dos materiais quanto à resistência a permeação ao agrotóxico de acordo com a norma 16602 (ISO, 2007).....	28
Tabela 9. Dias de avaliação, valores médios de temperatura, umidade relativa do ar e velocidade do vento no pomar obtidos no ensaio de campo realizado na Fazenda Cambuhy - SP	29
Tabela 10. Dias de avaliação, valores médios de temperatura, umidade relativa do ar e velocidade do vento no canavial obtidos no ensaio de campo realizado na Usina Cosan/Unidade Bonfim - SP	31
Tabela 11. Atividades de trabalho dos tratoristas e aplicadores, e tratamentos nas avaliações das exposições dérmicas não controladas (EDNC) pelos dois conjuntos de vestimentas de proteção individual	34
Tabela 12. Agrotóxicos considerados no estudo de avaliação da eficiência dos dois conjuntos de vestimentas de proteção utilizados pelos tratoristas em pulverizações com o pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado na cultura de citros	38
Tabela 13. Herbicidas considerados no estudo de avaliação da eficiência e vida útil dos dois conjuntos de vestimentas de proteção utilizados pelos aplicadores em pulverizações com pulverizador costal manual na cultura de cana-de-açúcar recomendados pelo AGROFIT (2008)	40
Tabela 14. Porcentagens de repelência, retenção, penetração e classificação dos materiais hidrorrepelentes expostos a tiofanato metílico na formulação diluída (500 mgL ⁻¹)	44
Tabela 15. Porcentagens de repelência, retenção, penetração e classificação dos materiais hidrorrepelentes expostos a tiofanato metílico na formulação pura (500 gL ⁻¹)	45

Tabela 16. Análise de variância de repelência, retenção e penetração do fungicida tiofanato metílico nos tecidos submetidos ao teste pela norma F 2130 (ASTM, 2001), nas concentrações de pura (500 gL^{-1}) e diluída (500 mgL^{-1}).....	46
Tabela 17. Resultados médios referentes repelência, retenção e penetração do fungicida tiofanato metílico nos tecidos submetidos ao teste pela norma F 2130 (ASTM, 2001)	46
Tabela 18. Resultados médios referentes a retenção do fungicida tiofanato metílico nos tecidos submetidos ao teste pela norma F 2130 (ASTM, 2001).....	47
Tabela 19. Porcentagens de repelência, retenção, penetração e classificação dos materiais hidrorrepelentes expostos a glifosato na formulação diluída (12 gL^{-1})	48
Tabela 20. Porcentagens de repelência, retenção, penetração e classificação dos materiais hidrorrepelentes expostos a glifosato na formulação pura (480 gL^{-1}).....	48
Tabela 21. Análise de variância de repelência, retenção e penetração do herbicida glifosato nos tecidos submetidos ao teste pela norma F 2130 (ASTM, 2001), nas formulações pura (480 gL^{-1}) e diluída (12 gL^{-1}).....	49
Tabela 22. Resultados médios referentes a repelência, retenção e penetração do herbicida glifosato nos tecidos submetidos ao teste pela norma F 2130 (ASTM, 2001)	49
Tabela 23. Resultados médios referentes a retenção do herbicida glifosato nos tecidos submetidos ao teste pela norma F 2130 (ASTM, 2001).....	50
Tabela 24. Classificação de resistência à permeação do tiofanato metílico na formulação diluída (500 mgL^{-1})	51
Tabela 25. Classificação de resistência à permeação do tiofanato metílico na formulação pura (500 gL^{-1}).....	51

Tabela 26. Classificação de resistência à permeação do glifosato na formulação diluída (12 gL^{-1})	52
Tabela 27. Exposições dérmicas médias (mL/dia), desvios padrões e eficiência dos equipamentos de proteção individual (C = camuflado e B = bege), com os respectivos números de lavagens, no controle da exposição dérmica (% Controle em relação à EDP) na condição de trabalho de tratorista em aplicações de agrotóxicos com o pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado	53
Tabela 28. Exposições dérmicas médias (mL/dia) nas partes do corpo e total e eficiência dos dois conjuntos de vestimentas de proteção individual hidrorrepelentes, com os respectivos números de lavagens, no controle da exposição dérmica (% Controle em relação à EDP) na condição de trabalho de tratorista em aplicações de agrotóxicos com o pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado	55
Tabela 29. Valores de margem de segurança para o conjunto camuflado (C) calculados com as maiores dosagens de 32 agrotóxicos registrados para a cultura de citros e recomendados pelo FUNDECITRUS (2008)	57
Tabela 30. Valores de margem de segurança para o material bege (B) calculados com as maiores dosagens de 32 agrotóxicos registrados para a cultura de citros e recomendados pelo FUNDECITRUS (2008)	58
Tabela 31. Exposições dérmicas médias (mL/dia), desvios padrões e eficiência dos equipamentos de proteção individual no controle da exposição dérmica (% Controle em relação à EDP) na condição de trabalho de aplicador de herbicida com o pulverizador costal manual.....	60

Tabela 32. Exposições dérmicas (mL/dia) nas partes do corpo e total eficiência dos dois conjuntos de vestimentas de proteção individual hidrorrepelentes no controle da exposição dérmica (% Controle em relação à EDP) na condição de aplicador de herbicidas com o pulverizador costal manual.....	61
Tabela 33. Valores de margem de segurança para o material camuflado (C) calculados com as maiores dosagens de 5 herbicidas registrados e recomendados para a cultura de cana-de-açúcar pelo AGROFIT (2008)	62
Tabela 34. Valores de margem de segurança para o material bege (B) calculados com as maiores dosagens de 5 herbicidas registrados e recomendados para a cultura de cana-de-açúcar pelo AGROFIT (2008)	62

FIGURAS

	Página
Figura 1. Sistema CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência), da ThermoFinnigan, modelo Surveyor LC, com detector UV-Visível (A) e SpectraSystem FL3000 (B).....	14
Figura 2. Cromatograma do fungicida tiofanato metílico na concentração de 1,0 mgL ⁻¹ no sistema CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).....	15
Figura 3. Cromatograma do glifosato na concentração de 2,5 mgL ⁻¹ no sistema CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)	17
Figura 4. Esquema de montagem do teste de avaliação de materiais de acordo com a norma F 2130 (ASTM, 2130).....	19
Figura 5. Amostras cortadas após contaminação pela norma 2130 (ASTM), imersas nos frascos (A); Amostras no agitador orbital (B); Amostras no ultra-som (C).....	20
Figura 6. Célula de permeação utilizada no laboratório para aplicação da norma F 739 (ASTM, 1999).....	26
Figura 7. Avaliação do conjunto camuflado (2) após 10 lavagens; Aplicação da calda apenas com sulfato de Mn na cultura de cana-de-açúcar com pulverizador costal manual	30
Figura 8. Conjunto bege (A) e conjunto camuflado 2 (B) secando à sombra, na Fazenda Cambuhy	32
Figura 9. Lavadora mecânica, da marca SITEC, modelo SLE-50M, utilizada para lavagem das vestimentas (A) e extrator centrífugo, modelo SP-30M, utilizado na centrifugação das vestimentas na Usina Cosan, Unidade Bonfim (B)	33
Figura 10. Conjuntos de vestimentas de proteção individual Bege (A) e Camuflado 2 (B) estendidos em varal à sombra para	

secagem após lavagens na lavanderia da Usina Cosan,
Unidade Bonfim. 33

- Figura 11.** Tratorista com as vestimentas amostradores das exposições dérmicas nas regiões do corpo, amostrados facial (A); macacão (B); luvas de algodão (C); amostrador dos pés (D) 36
- Figura 12.** Avaliação dos conjuntos após 5 lavagens (A, B e C); Tratorista aplicando a calda apenas com sulfato de Mn na cultura de citros com o pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado 37
- Figura 13.** Utilização das vestimentas na rotina de aplicação de herbicidas na Usina Bonfim, conjunto bege (A) e conjunto camuflado 2 (B) 39
- Figura 14.** Amostras em sacos plásticos identificados (VI = número da atividade, i = repetição e 7 = parte do corpo avaliada) (A); Agitação das amostras (B); Filtragem das amostras (C); Leitura das soluções estudadas por espectrofotometria de absorção atômica, modelo GBC 932 AA (D)..... 41

CLASSIFICAÇÃO E EFICIÊNCIA DE MATERIAIS E DE VESTIMENTAS DE PROTEÇÃO NO TRABALHO COM AGROTÓXICOS

RESUMO - No Brasil, os CAs são emitidos por meio de um termo de responsabilidade técnica, sem avaliação de eficiência e vida útil. Os objetivos deste trabalho foram: 1) Quantificar a repelência, retenção e penetração em sete materiais hidrorrepelentes para o fungicida tiofanato metílico e em oito para herbicida glifosato; 2) Classificar os materiais hidrorrepelentes quanto à repelência e à penetração do fungicida tiofanato metílico e do herbicida glifosato; 3) Quantificar a permeação do fungicida tiofanato metílico e do herbicida glifosato em seis materiais impermeáveis; 4) Classificar os materiais impermeáveis quanto à permeação do fungicida tiofanato metílico e do herbicida glifosato; 5) Avaliar a eficiência de dois conjuntos hidrorrepelentes sem uso e ao longo de 30 usos e lavagens no controle da exposição dérmica de tratoristas em pulverizações de agrotóxicos em cultura de citros e de aplicadores de herbicidas em pós-emergência em cana-de-açúcar. Quanto a repelência ao tiofanato metílico na formulação diluída, dos sete materiais avaliados, apenas um foi classificado como 2 pela ISO 16602 e na formulação pura todos foram classificados como 2 ou 3. Para a penetração todos foram classificados como 3. Para o glifosato os oito materiais avaliados foram classificados como 3 nas formulações diluída e pura quanto a repelência e penetração. Os seis materiais foram menos permeáveis ao tiofanato metílico na formulação diluída do que na pura. Para o glifosato diluído o material pvc foi permeável, o tychem SL e QC foram impermeáveis e o polipropileno laminado, aluminizado e tyvek foram permeáveis. Os dois conjuntos hidrorrepelentes avaliados no campo, sem uso e com 5, 10, 20 e 30 usos e lavagens controlaram mais de 90% da exposição dérmica dos tratoristas de pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado e dos aplicadores usando pulverizadores costais manuais.

Palavras-chave: glifosato, segurança ocupacional, tiofanato metílico

CLASSIFICATION AND PERFORMANCE OF MATERIALS AND PROTECTION OF CLOTHES IN THE WORKING WITH PESTICIDES

ABSTRACT - In Brazil, CAs are issued through a responsible technical term, without its efficient evaluation or lifespan. Thus, the objectives of this study were: 1) Quantify the repellency, the retention and the penetration in seven hydorrrepellent materials to methyl thiophanate fungicide and eight to glyphosate herbicide; 2) Classify the hidorrrepellent materials as for the repellency and the penetration of the methyl thiophanate fungicide and the glyphosate herbicide; 3) Quantify the permeability of the methyl thiophanate fungicide and the glyphosate herbicide in six impermeable materials; 4) Classify the impermeable materials as for the permeability of the methyl thiophanate fungicide and the glyphosate herbicide; 5) The evaluate the efficiency of the two-set protecting hydorrrepellent without use clothing and through 30 wearings and washings to control the dermal exposure of the orchard sprayer tractor driving of crop protection products in citrus crop and back pack sprayer of herbicides in post-emergency sugar cane crop. As for the repellency to the methyl thiophanate in diluted concentration, only one among the seven evaluated tissues, was classified as and in pure concentration all of them were evaluated as 2 or 3. All of them were classified as 3 for penetration. The eight tissues were classified as 3 in diluted and pure concentrations of glyphosate as for the repellency and penetration. The six evaluated materials were less permeable to methyl thiophanate diluted concentration than to the pure one. The pvc material was permeable to the diluted glyphosate, the tychem SL an QC were impermeable while the polypropylene rods, the aluminized and the tyvek were permeable. The two valuated hydorrrepellent sets in field, unused clothing and after 5, 10, 20 and 30 wearings and washing controlled more than 90% of dermal exposure of the orchard sprayer tractor driving and the back pack sprayers.

Key-words: glyphosate, methyl thiophanate, occupational safety

1. INTRODUÇÃO

O controle químico com agrotóxicos é empregado na proteção de culturas agrícolas, tendo como alvo insetos, parasitos, patógenos e plantas daninhas, porém, os aplicadores podem se intoxicar durante a manipulação e aplicação desses agrotóxicos (SALIBA, 2004).

De acordo com a Norma Regulamentadora (NR) 31, cabe ao empregador adotar medidas de avaliação e gestão dos riscos com os agrotóxicos sem ônus para o trabalhador (BRASIL, 2005).

Como medidas de proteção pessoal destacam-se os equipamentos de proteção individual (EPIs) e as vestimentas. Atualmente, no trabalho com agrotóxicos constata-se que o uso de vestimentas ou equipamentos de proteção individual (EPIs) tem sido recomendado como única medida de segurança nas diversas culturas agrícolas.

Na norma NR 6, as vestimentas ou equipamentos de proteção individual (EPIs), para serem comercializados no país, devem ter o certificado de aprovação (CA) emitido pelo Ministério do Trabalho e Emprego (MTE). A eficiência e a vida útil dos EPIs devem ser avaliadas em ensaios de laboratório de acordo com normas padronizadas. Na ausência de normas técnicas nacionais ou internacionais ou de laboratórios capacitados para realização dos ensaios, os EPIs terão sua aprovação mediante apresentação e análise do termo de responsabilidade técnica e da especificação técnica de fabricação. Para os EPIs utilizados no trabalho com os agrotóxicos, especialmente os confeccionados com materiais hidrorrepelentes ou impermeáveis, não existe laboratório credenciado junto ao MTE para realizar o relatório de ensaio. Portanto, os CAs são emitidos com base apenas no termo de responsabilidade técnica. O prazo de aceitação deste termo foi prorrogado, de acordo com a Portaria nº. 194 (BRASIL, 2006).

Os EPIs utilizados para controlar as exposições dérmicas dos agrotóxicos não têm a eficiência, a modelagem, a descontaminação e a vida útil avaliada em ensaios de laboratório ou de campo. A ausência de laboratórios nacionais

padronizados credenciados para realizar estes ensaios, pode levar os trabalhadores que manuseiam e aplicam agrotóxicos a não estarem adequadamente protegidos do risco de intoxicação.

As vestimentas hidrorrepelentes e os demais EPIs utilizados no trabalho com agrotóxicos deveriam ser adequadamente avaliados em ensaios de laboratório, de acordo com normas internacionais ou nacionais, para serem comercializados legalmente.

Para a confecção das vestimentas de proteção individual no trabalho com os agrotóxicos, os ensaios deveriam ser realizados inicialmente com os materiais impermeáveis ou hidrorrepelentes em laboratório. Os materiais impermeáveis podem ser avaliados de acordo a norma F 739 (ASTM, 1999) e os hidrorrepelentes, com a norma F 2130 (ASTM, 2001).

Os ensaios de laboratório para avaliação da modelagem, das costuras, sobreposições e pontos de fechamento das vestimentas, ou do conjunto de EPIs, podem ser realizados com a norma F 1359 (ASTM, 2004) e os estudos de campo para avaliação da eficiência, contaminação e descontaminação e vida útil após as lavagens com o protocolo VBC/82.1 (WHO, 1982)

Apesar de não existir ainda uma norma específica para lavagem das vestimentas de proteção, pode ser utilizada a norma 6330 (ISO, 2000) que tem um procedimento de lavagem e secagem para teste com tecidos sensíveis. Segundo esta norma para avaliação de materiais de fibras sensíveis, como os EPIs, deve-se utilizar detergente sem clareador ótico (alvejante), não devem ser submetidos a altas temperaturas quando se tratar de fibras sensíveis e a dureza da água não pode exceder 0,002%.

As vestimentas utilizadas na proteção dos trabalhadores com agrotóxicos nas lavouras brasileiras deveriam ser confeccionadas com materiais adequadamente avaliados em ensaios de laboratório e campo, para controlarem as exposições dérmicas e protegerem os trabalhadores dos riscos de intoxicação. Nas culturas de cana-de-açúcar e de citros encontram-se grandes contingentes de trabalhadores expostos ao risco de intoxicação ocupacional com os agrotóxicos.

No presente estudo optou-se pelas culturas de cana-de-açúcar e citros por serem diferentes exposições dos aplicadores e ocorrerem grandes contingentes de trabalhadores expostos ao risco de intoxicação ocupacional com os agrotóxicos. Com os resultados deste trabalho é possível avaliar as condições dos materiais que compõem as vestimentas de proteção e as exposições no campo.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

1. Quantificar a repelência, retenção e penetração do fungicida tiofanato metílico em sete materiais hidrorrepelentes e oito do herbicida glifosato, de acordo com a norma F 2130 (ASTM, 2001);
2. Classificar os materiais hidrorrepelentes quanto à repelência e à penetração do fungicida tiofanato metílico e do herbicida glifosato, de acordo com a norma 16602 (ISO, 2007);
3. Quantificar a permeação do fungicida tiofanato metílico e do herbicida glifosato em seis materiais impermeáveis, de acordo com a norma F739 (ASTM, 1999);
4. Classificar os materiais impermeáveis quanto à permeação do fungicida tiofanato metílico e do herbicida glifosato, de acordo com a norma 16602 (ISO, 2007), nas duas formulações;
5. Avaliar a eficiência e determinar a vida útil de dois conjuntos de proteção hidrorrepelentes sem uso e ao longo de 30 usos e lavagens no controle da exposição dérmica de tratoristas em pulverizações de agrotóxicos em cultura de citros e de aplicadores de herbicidas em pós-emergência em cana-de-açúcar, de acordo com o protocolo VBC 82.1, da WHO.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. EPI (Equipamento de Proteção Individual)

Os equipamentos de proteção individual (EPI) são recomendados como medidas de proteção complementar as medidas de proteção de acordo com a NR 31 (BRASIL, 2005). Atualmente, os EPIs são recomendados como únicas medidas de segurança no trabalho com agrotóxicos.

Para a recomendação adequada dos EPIs há a necessidade de se determinar a exposição do trabalhador. Mais de 99% da exposição total ocorre na via dérmica e 1%, ou menos, ocorre nas vias respiratórias (OLIVEIRA & MACHADO NETO, 2003, WOLFE et al., 1967; WOLFE et al., 1972; WHO, 1975 e VAN HEMMEN, 1992). Assim, em condição de campo, é mais importante a proteção da via dérmica, seguida pela via respiratória.

A certificação dos EPIs, para comercialização legal no país, exige a realização de ensaios de laboratório para a emissão do certificado de aprovação (CA) pelo Ministério do Trabalho e do Emprego (MTE). Para o trabalho com os agrotóxicos ainda não existe no país um laboratório credenciado no MTE que realize ensaios de laboratório. Assim, os EPIs com CA para o trabalho com agrotóxicos são expedidos apenas com um termo de responsabilidade técnica, sem avaliação da eficiência na proteção das exposições aos agrotóxicos.

O processo de avaliação da eficiência dos EPIs inicia-se com a seleção dos materiais que serão utilizados na manufatura da vestimenta em ensaios de laboratório. Estes resultados são utilizados para selecionar e classificar a eficiência dos materiais hidrorrepelentes e impermeáveis. As vestimentas, confeccionadas com os materiais selecionados e classificados, são avaliadas em ensaios de laboratório e de campo para serem adequadamente utilizadas pelos trabalhadores. Este processo está definido na norma ISO 16602 (ISO, 2007), que determina a classificação e os ensaios mínimos para materiais e roupas para proteção química.

Entre as vestimentas utilizadas no trabalho com agrotóxicos e descritas na norma 16602 (ISO, 2007) tem-se: as utilizadas no trabalho com agrotóxicos – roupa de proteção química contra “jatos-líquidos” (Tipo 3); roupa de proteção química contra “névoas-líquidas” (tipo 4) e roupa de proteção química com “performance limitada” de proteção contra líquidos químicos” (tipo 6).

Para confeccionar estas vestimentas, os materiais devem passar pelos testes de resistência à permeação, penetração, retenção e repelência de líquidos (ISO, 16602).

A exposição dérmica dos trabalhadores ao misturar, manusear e pulverizar os agrotóxicos pode ser reduzida com o uso de EPI adequado que não permita que os agrotóxicos permeiem e/ou penetrem nos materiais que os constituem (SHAW et al., 2001), como os materiais impermeáveis não porosos, filmes plásticos ou borracha, ou até materiais porosos como os materiais de algodão e os mistos de algodão/poliéster.

Nos materiais impermeáveis avalia-se a capacidade de impedirem a permeação das moléculas dos agrotóxicos. A permeação é definida como o processo pelo qual o produto químico move-se pelo material da roupa de proteção em nível molecular. Este processo envolve absorção das moléculas do produto químico em contato com a superfície do material, difusão no material e desorção das moléculas pelo lado interno da superfície do material (SHAW et al., 2001).

Nos materiais hidrorrepelentes avalia-se a capacidade de impedirem a penetração das moléculas dos agrotóxicos. A penetração é definida como a passagem do produto químico pelos fechamentos (poros), emendas e costuras ou de outras imperfeições no material da roupa de proteção em nível não molecular (SHAW et al., 2001).

Os materiais porosos resistem à penetração por repelência ou retenção do agrotóxico líquido em seu interior. Assim, a repelência, a retenção e penetração dos agrotóxicos nos materiais hidrorrepelentes são características usadas para mensurar as propriedades dos materiais contra agrotóxicos líquidos. Para avaliar

tais parâmetros pode se aplicar o teste da norma F 2130 (ASTM, 2001) ou o teste da norma 6530 (ISO, 2005).

Nos materiais não porosos, que resistem à permeação por impermeabilização, pode se aplicar os testes de permeação para mensurar suas propriedades, de acordo com o teste da norma F 739 (ASTM, 1999) ou da norma 6529 (ISO, 2001).

Para avaliar a eficiência das vestimentas de proteção em reduzir as exposições dérmicas potenciais, realizam-se as amostragens das exposições dérmicas não controladas (EDNCs) pelos equipamentos de proteção dos trabalhadores durante o desenvolvimento das atividades no campo e em condições normais de trabalho, de acordo com o Protocolo VBC 82.1 (WHO, 1982).

3.2. Estudos em condições de laboratório

Em estudos em condições de laboratório, objetivando-se avaliar a permeação dos compostos químicos nos materiais impermeáveis foi desenvolvido o método da célula de permeação, descrito na norma F 739 (ASTM, 1999).

Para a avaliação da repelência, retenção e penetração dos compostos químicos nos materiais hidrorrepelentes foi desenvolvido o método da pipeta, descrito na norma F 2130 (ASTM, 2001).

Com estes métodos é possível selecionar os materiais com maior repelência, menor penetração, retenção e permeabilidade dos agrotóxicos para a confecção das vestimentas de proteção, que devem posteriormente ser avaliadas em condições de campo.

Com a aplicação do teste da célula de permeação se obtém o tempo de ruptura (TR) (intervalo de tempo decorrido entre o início do teste até o tempo onde é detectada a menor concentração do produto químico, ou seja, quantificação da concentração mínima) e o tempo de ruptura normalizado (TRN) (quando a massa permeada do produto químico analisado alcança $0,25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) e a taxa de permeação (comportamento da permeação durante as 8 horas de avaliação).

Estas variáveis são utilizados para medir a eficiência do material utilizado como barreira aos produtos químicos. Os materiais mais eficientes são os com tempos de ruptura e normalizado longos e baixas taxas de permeação (ASTM 739, 1999).

O tempo de ruptura do methomyl em luvas de proteção Sol-Vex (Ansell-Edmont) foi em torno de 200 minutos (LU & HEE, 1998). Para o herbicida Weedone Brand LV4 (83,5 % de 2,4-D butoxyethyl ester) o tempo de ruptura foi superior a 8 horas em luvas de proteção Sol-vex Nitrile, Butil, Silver Shield e Viton e entre 7 e 8 horas para o Weedone Brand LV4 (60,83% de 2,4-D butoxyethyl ester) (LIN & HEE, 1999).

A metodologia da norma F 2130 (ASTM, 2001) foi utilizada para determinar a penetração de agrotóxicos em materiais e não-materiais e relacionar a proteção nos materiais através da permeabilidade do ar ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$), taxa de transmissão de vapor de água ($\text{g}/\text{h}.\text{m}^2$), viscosidade (η), tensão superficial (mN/m) dos agrotóxicos, massa (g/m^2) e espessura (mm) do material de proteção (LEE & OBENDORF, 2001; ZHANG & RAHEEL, 2003; JAIN & RAHEEL, 2003).

É importante ressaltar que a norma F 2130 (ASTM, 2001) pode ser aplicada tanto para materiais porosos (100% algodão, 100% poliéster e misturas de algodão com poliéster) como para não-porosos (polipropileno e polietileno). Desta forma, pode-se comparar a proteção proporcionada pelos materiais porosos e não-porosos, o que não pode ser feito com a norma da célula de permeação.

Em materiais com camadas de polímeros orgânicos puros sobre materiais de algodão, a penetração é proporcional à solubilidade dos agrotóxicos nos polímeros e inversamente proporcional à solubilidade dos produtos em água (DEDEK, 1980). As vestimentas confeccionadas com os materiais Gore-tex, Tyvek® e Crowntex® foram significativamente mais impermeáveis ao inseticida azinphos-methyl que as confeccionadas com materiais tratados e não tratados com uma substância hidrorrepelente (Scotchgard®). A proteção destas vestimentas foi, em média, 25 vezes superior ao material de cambráia tratada com Scotchgard® que, por sua vez, foi apenas 1,5 vezes mais eficiente que a cambráia não tratada (ORLANDO et al., 1984).

As vestimentas confeccionadas com materiais plásticos, ou emborrachadas, são significativamente mais eficientes que as confeccionadas em materiais de algodão. Porém, em condições de clima quente, são muito desconfortáveis e, conseqüentemente, são rejeitadas pelos trabalhadores, mesmo por aqueles que estão sob altas exposições (DAVIES et al., 1982). Este fato ressalta a importância dos estudos com materiais de algodão e algodão/poliéster, com e sem tratamento, para proporcionar repelência de líquidos, pois estes materiais são mais confortáveis para o trabalhador.

RAHEEL (1988) avaliou a proteção de treze materiais porosos e não-porosos ao inseticida carbaryl e ao herbicida atrazine com o método da pipeta. A proteção dos materiais tratados com repelente, em ordem decrescente de eficiência de proteção foi o Tyvek[®], 100% algodão, 65/35 algodão/poliéster e 50/50 algodão/poliéster. A proteção do Tyvek[®] e do material com 100% algodão com acabamento foi próxima de 100%. A proteção dos materiais confeccionados com as misturas algodão/poliéster com acabamento repelente foi 99,5%. Todos os materiais tratados com repelente foram menos permeáveis aos agrotóxicos que os materiais não tratados. O poliéster reduziu negativamente a proteção dos materiais.

A proteção de onze tipos de materiais aos agrotóxicos captan, dicofol, ethion e methyl-parathion foi estudada por LEONAS et al. (1989) e verificaram que o material mais permeável foi a cambraila 100% de algodão. A maior proteção ao Captan foi do Tyvek[®] revestido de polietileno e Tyvek[®] revestido de Saranex[®]. Para os agrotóxicos dicofol, ethion e methyl parathion, a maior proteção, em ordem decrescente, foi com os materiais 100% algodão, sarja com 65% algodão/35% poliéster, sem e com tratamento repelente, Tyvek[®], Tyvek[®] revestido de polietileno, Tyvek[®] revestido de Saranex[®], Gore-tex[®] e os não-materiais experimentais de polipropileno tratados com repelente. Os materiais mais espessos, algodão (0,66 mm), cambraila (0,30 mm) e sarja (0,43 mm) são mais repelentes.

A permeação do herbicida cyanazine foi inversamente proporcional ao peso dos materiais sarja 100% algodão (214 g/m²), brim 100 % algodão (115 g/m²) e uma mistura de algodão/poliéster – 65/35 (125 g/m²). A sarja, material mais pesado, foi mais eficiente na proteção que os materiais mais leves (LEONAS, 1991).

SALEH et al. (1998) verificaram menor penetração dos inseticidas propoxur, permethrin/pyrethrins e chlorpyrifos/allethrin em materiais naturais sem uso com 100% de algodão e 100% de lã. A mistura algodão/poliéster, especialmente o material tipo sarja (mais espesso), foi o mais eficiente, porém não foi impermeável. Os materiais de seda artificiais (100% rayon) ou sintéticos (revestidos de poliéster sintético, 50% algodão 50% poliéster, acrílico sintético) foram menos eficientes que os naturais de algodão e lã.

3.3. Estudos em condições de campo

Vários autores avaliaram as exposições ocupacionais dos trabalhadores e a eficiência de roupas de proteção sem uso em condições de campo em lavouras no país (MACHADO NETO et al. 1993; MOMESSO & MACHADO NETO, 2003; OLIVEIRA & MACHADO NETO, 2005; OLIVEIRA & MACHADO NETO, 2004 e CRISTÓFORO & MACHADO NETO, 2007) com a utilização do protocolo VBC 82.1 (WHO, 1982).

Na cultura de tomate estaqueado, na aplicação de agrotóxico utilizando-se pulverizador acoplado ao trator e com as mangueiras arrastadas, ocorreu controle entre 83 e 94% da exposição dérmica potencial por um avental de plástico impermeável na parte frontal do corpo do trabalhador (MACHADO NETO et al., 1993). Os autores também relataram que guarda-pós, confeccionados em não-materiais (fios de fibra sintética prensada), controlaram entre 73 e 78% da exposição dérmica do tronco, dos braços e antebraços. Porém, os guarda-pós foram ineficientes na proteção das coxas e pernas, por serem facilmente removidos da posição original de proteção, provavelmente pelo próprio movimento do trabalhador ao caminhar para pulverizar a cultura.

MACHADO NETO & MACHADO (2007) avaliaram as condições de trabalho de abastecimento do tanque e operação de repasse com os pulverizadores costal manual, costal pressurizado e Pulmipur manual, na formulação comercial de paraquat a 0,5%, em cultura de cana-de-açúcar. As duas atividades com o Pulmipur proporcionaram as maiores exposições dérmicas e foram inseguras com e sem o uso de EPIs e seguras com estes. Por outro lado, as atividades com pulverizador costal manual ou pressurizado foram seguras com ou sem os EPIs.

Em cultura de citros, OLIVEIRA & MACHADO NETO (2004) avaliaram dois tipos de vestimentas de proteção individual, uma confeccionada com material de algodão tratado com Teflon[®], para proporcionar hidrorrepelência (AZR[®]), e outra confeccionada em lona plástica impermeável, Roupa Unesp, que protege apenas a parte frontal do corpo, desde o pescoço até os pés. Na atividade de tratorista, em aplicações com pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado, o conjunto AZR[®] controlou 96,7% da exposição dérmica potencial e com o pulverizador de pistolas, 77,8%. Na atividade de aplicação, a eficiência do conjunto AZR[®] foi de 93,1 % e na de preparo de caldas, no tanque de 2.000 L do pulverizador, de 88,9%. O conjunto Roupa Unesp reduziu a exposição dérmica potencial do aplicador com pulverizador de pistolas em 78,3%.

Na cultura de cana-de-açúcar, MOMESSO & MACHADO NETO (2003) verificaram que o conjunto de proteção individual AZR[®] reduziu, entre 49,2 e 85,2%, a exposição dérmica potencial do tratorista aplicando herbicida, utilizando pulverizador de barras montado em trator.

Nas culturas de soja e amendoim, CRISTÓFORO & MACHADO NETO (2007), verificaram que um conjunto de equipamento de proteção individual hidrorrepelente controlou 76,5% a exposição dérmica do tratorista aplicando herbicidas em pré-plantio incorporado ao solo e em 50,9%, com um pulverizador de barra montado em trator. Nas pulverizações de inseticidas, aos 30 e 90 dias após a semeadura da soja, a eficiência do conjunto de EPIs foi de 75,3 e 86,3%, respectivamente. Na cultura do amendoim, a eficiência foi de 83,3% na aplicação realizada aos 15 dias após a semeadura, 66,1%, aos 60, e 77,4%, aos 80 dias.

Os efeitos do número de lavagens, do método de lavagens e da utilização de sabão na água da lavagem na permeabilidade de materiais ao methamidophos foram avaliados por OLIVEIRA & MACHADO NETO (2005). A maior permeabilidade ocorreu no material AZR lavado 30 vezes com sabão com aumento significativo da permeabilidade. Provavelmente, o sabão acelerou o processo de redução da hidrorrepelência do material AZR. Para o material jeans lavado 10 vezes, a lavagem sem sabão proporcionou maior permeabilidade, inversamente ao que ocorreu com o material AZR. O método de lavagem manual comparado com a lavagem em tanquinho aumentou a permeabilidade em ambos os materiais ao methamidophos. Os materiais AZR e jeans sem uso foram praticamente impermeáveis ao methamidophos.

Segundo os trabalhos relacionados anteriormente constata-se que os conjuntos hidrorrepelentes proporcionam elevada eficiência no controle da EDP (Exposição Dérmica Potencial). Entretanto, os conjuntos de proteção avaliados nestes estudos eram sem uso, sem nenhuma lavagem e, portanto, apresentavam o potencial máximo de hidrorrepelência. Não obstante, apesar do material hidrorrepelente ser de algodão leve, ainda causa desconforto aos trabalhadores, principalmente nas regiões agrícolas mais quentes. Com as informações de eficiência comprovada dos EPIs, a distribuição da exposição pelas regiões do corpo dos trabalhadores e as metodologias de avaliação das exposições, poder-se-á recomendar EPIs para as regiões do corpo mais expostas e proporcionar segurança e menor desconforto ao trabalhador (OLIVEIRA & MACHADO NETO, 2005).

TÁCIO et al. (2008) avaliaram duas vestimentas de proteção individual e as exposições dérmicas e respiratórias potenciais proporcionados ao tratorista em pulverizações de agrotóxicos, na cultura de goiaba, com pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado. A exposição dérmica não-controlada pelos conjuntos de proteção individual foi igualmente distribuída em todas as regiões do corpo do tratorista. Os autores classificaram como seguras as pulverizações de três dos 17 agrotóxicos considerados sem proteção individual e sete com o uso

das vestimentas de proteção individual, as demais foram classificadas como inseguras.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Estudo em condições de laboratório (caracterização do local e dos produtos utilizados)

Os estudos em laboratório com as amostras dos materiais para confecção de vestimentas de proteção foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia dos Agrotóxicos e Saúde Ocupacional, LABORSEG, do Departamento de Fitossanidade da UNESP, Campus de Jaboticabal-SP.

4.1.1. Condições cromatográficas

4.1.1.1. Análise do tiofanato metílico

O fungicida utilizado foi o fungicida tiofanato metílico, produto comercial Support SC 500[®], na formulação suspensão concentrada – SC, contendo 500 gL⁻¹ de ingrediente ativo, fabricado pela empresa Sipcam Agro. O produto pertencente ao Lote nº 005/04 e foi fabricado em agosto de 2004, tendo prazo de validade em agosto de 2007. O nome químico do tiofanato metílico é dimetil 4,4'-(o-phenylene)bis(3-thioallophanato), com fórmula molecular C₁₂H₁₄N₄O₄S₂. Ele é praticamente insolúvel em água (23 °C) e altamente solúvel em hexano. Está classificado na classe toxicológica IV, grupo dos agrotóxicos pouco tóxicos (TOMLIN, 1997).

Para análise do tiofanato metílico foi empregado sistema de cromatografia de alta eficiência (CLAE), modelo Surveyor LC da marca ThermoFinnigan[®] com programa Chromquest 4.1, acoplado a um detector UV-visível (Figura 1A) com comprimento de onda ajustado para 270 nm. A coluna utilizada foi C18 ACE 5 fase reversa (4,6 mm X 25 cm) e 5 µm de tamanho de partícula.

A fase móvel empregada foi 50% de acetonitrila grau HPLC (fase A) e 50% de água ultra-pura Milli-Q. (Fase B) com fluxo ajustado para 2 mL/min e loop de injeção de 60 µL. Esta metodologia foi modificada de VENEZIANO et al. (2004),

que utilizou fase móvel com metanol/água-0,6% NH_3 (50:50), fluxo de 1,0 mL/min e loop de 20 μL .

A padronização utilizada foi método externo com padrão analítico com concentração de 98,75%. A curva de calibração utilizada variou de 0,05 a 10 mgL^{-1} do tiofanato metílico em metanol, grau HPLC.

O valor do limite de detecção (LD) foi de duas a três vezes o ruído da linha de base, dentro do exigido pela ANVISA (2002). O LD foi determinado em solvente metanol contendo concentrações decrescentes do tiofanato metílico, feitas com o padrão analítico do composto no sistema CLAE (Figura 1).

De acordo com o proposto pela ANVISA (2002), o valor do limite de quantificação (LQ) considerado foi de três vezes o limite de detecção.

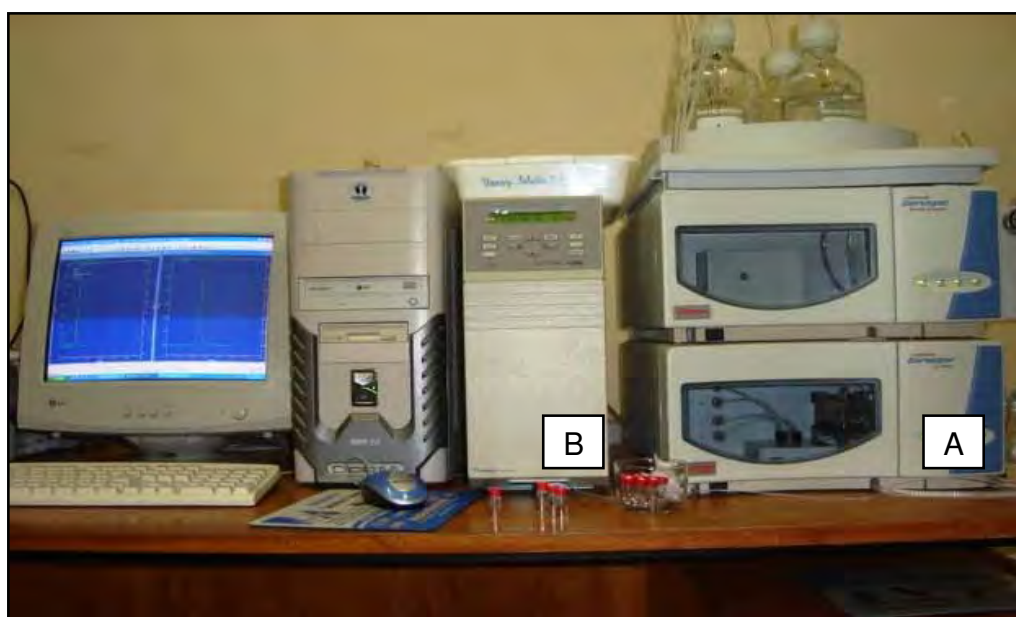


Figura 1. Sistema CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência), da ThermoFinnigan, modelo Surveyor LC, com detector UV-Visível (A) e SpectraSystem FL3000 (B).

O limite de detecção (LD) calculado foi de 0,0106 mgL^{-1} e o limite de quantificação (LQ) de 0,0352 mgL^{-1} de acordo com o exigido pela ANVISA (2002).

VENEZIANO et al. (2004) obtiveram limite de detecção de 0,001 a 0,02 mg/kg. Para YE et al. (2008) o limite de detecção foi de $0,35 \mu\text{gL}^{-1}$ em matriz água. Esta diferença nos limites de detecção e de quantificação pode estar relacionada com as diferentes matrizes e formas de extração.

A relação concentração área cromatográfica obtida apresentou ajuste linear $y = 137058x$, com $R^2 = 0,9999$.

O tempo de retenção para o tiofanato metílico foi de $2,1 \pm 0,14$ minutos (Figura 2).

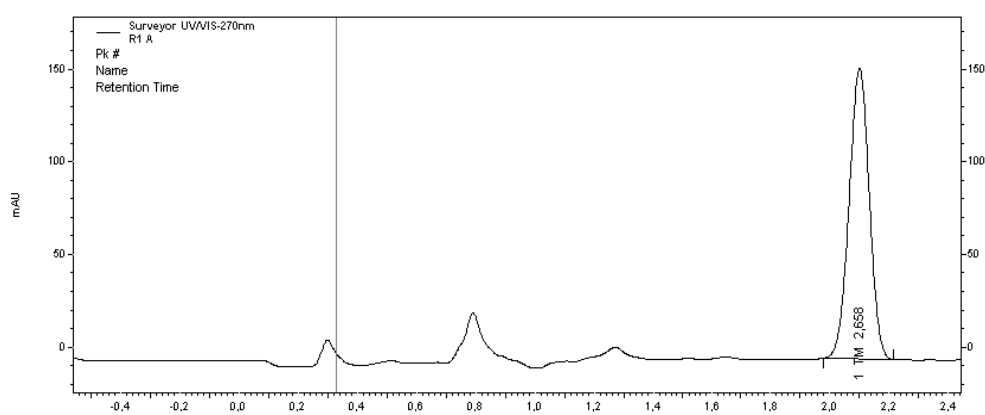


Figura 2. Cromatograma do fungicida tiofanato metílico na concentração de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ no sistema CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).

4.1.1.2. Análise do glifosato

O herbicida utilizado foi o herbicida glifosato, produto comercial Roundup® Original, na formulação concentrado solúvel - CS, contendo 480 gL^{-1} de ingrediente ativo, fabricado pela empresa Monsanto. O produto pertencente ao Lote nº 0031/07, foi fabricado em setembro de 2007 e com validade em dezembro de 2012. O glifosato está no grupo químico das glicinas, com nome químico é N-(fosfonometil) glicina, com fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$. Ele é solúvel em água (25°C) e insolúvel em solventes orgânicos. Está classificado na classe toxicológica III, grupo dos agrotóxicos mediantemente tóxicos (TOMLIN, 1997).

Para análise do glifosato foi empregado um sistema de cromatografia de alta eficiência (CLAE), em um equipamento Surveyor LC da marca ThermoFinnigan® com programa Chromquest 4.1, acoplado a um detector UV-visível e fluorescência SpectraSystem FL3000 com comprimento de onda ajustado para 270 nm. A coluna utilizada foi C18 ACE 5 fase reversa (4,6 mm X 25 cm) e 5 µm de tamanho de partícula.

A padronização utilizada foi método externo com padrão analítico com concentração de 99,8%. A curva de calibração utilizada variou de 0,01 a 2,5 mgL⁻¹ de glifosato em água ultra-pura.

A fase móvel empregada foi acetonitrila grau HPLC (fase A) e água tampão fosfato (KH₂PO₄) (Fase B) com fluxo ajustado para 1,5 mL/min e loop de injeção de 60 µL. Esta metodologia foi modificada de BOT et al. (2002), onde a fase móvel foi de 55% de tampão fosfato e 45% de acetonitrila, 1,0 mL de fluxo e comprimento de onda de 260 nm.

Para leitura foi desenvolvida uma rampa de gradiente, inicialmente de 97% da fase A e 3% da fase B até seis minutos. A partir deste momento, o gradiente foi mantido em 65% da fase A e 35% da fase B, até doze minutos de corrida. A seguir, o gradiente foi mantido até 20 minutos, em 3% da fase A e 97% da fase B e posteriormente gradiente foi restabelecido ao padrão inicial da análise.

De acordo com o proposto pela ANVISA (2002), o valor do limite de detecção (LD) considerado foi de duas a três vezes o ruído da linha de base. O LD foi determinado por meio de injeções de soluções do solvente água ultra-pura contendo concentrações decrescentes do glifosato, feitas com o padrão analítico do composto no sistema CLAE (Figura 4).

Para o glifosato o LD foi de 0,005 mgL⁻¹ e o LQ de 0,01 mgL⁻¹ de acordo com exigido pela ANVISA (2002).

A relação concentração área cromatográfica para o glifosato apresentou ajuste linear de $y = 8E+06x + 7012-5$, com $R^2 = 0,9896$.

O tempo de retenção para o glifosato foi de $9,7 \pm 0,2$ minutos, (Figura 3).

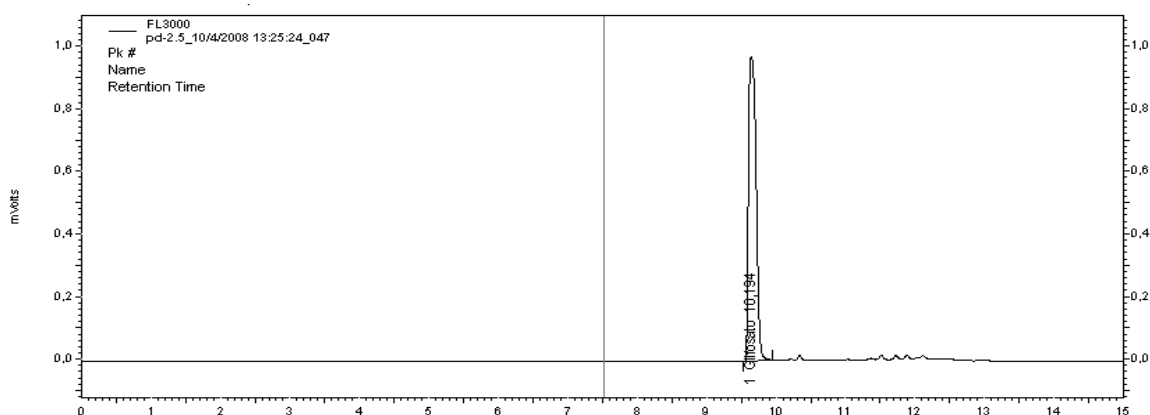


Figura 3. Cromatograma do glifosato na concentração de $2,5 \text{ mgL}^{-1}$ no sistema CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência).

4.1.2. Avaliação de repelência, retenção e penetração pela norma F 2130 (ASTM, 2001)

4.1.2.1. Tiofanato metílico

Para a realização do teste de repelência, retenção e penetração do tiofanato metílico foram avaliadas amostras de sete materiais hidrorrepelentes, com dez repetições (ASTM, 2001) (Tabela 1).

Tabela 1. Materiais hidrorrepelentes avaliados, empresas fabricantes, características e gramatura.

Materiais	Empresa	Características (Fibra)	Gramatura (g/m^2)
1. Camuflado 1	TNT Uniline	100% Polietileno	134,6
2. Cru	TNT Uniline	69% Algodão e 31% Poliéster	125,5
3. Polar	TNT Uniline	100% Polietileno	85,7
4. Bege	Azeredo EPI	100% Algodão	143,4
6. Aluminizado	Azeredo EPI	100% Algodão com emborrachado	237,9
6. Verde	Azeredo EPI	50% Sarja mista e 50% Poliéster	169,7
7. Cinza	Azeredo EPI	50% Sarja mista e 50% Poliéster	170,1

Nas avaliações realizadas foram utilizadas duas concentrações, 500 mgL⁻¹ que representa as condições de aplicação de calda com a maior dosagem recomendada, e 500 gL⁻¹, que representa as condições de preparo de calda na concentração do produto formulado.

Sobre uma placa de acrílico de 10 x 10 cm, utilizada como base, foi colocada uma lâmina de papel filtro, da Whatman Benchkote Plus, nas dimensões de 8 x 8 cm. Esse papel tem uma face impermeabilizada com um filme de polietileno. A face impermeabilizada é colocada voltada para a placa base (Figura 4).

A seguir, sobre a lâmina de papel, com a face absorvente voltada para cima, foi colocada uma amostra do material de proteção em teste, com dimensões de 8 x 8 cm (Figura 4). Outra placa de acrílico de 10 x 10 cm e com uma abertura central quadrada de 6 x 6 cm, foi colocada, como uma moldura, sobre a amostra do material de proteção em teste. A placa moldura foi utilizada para manter o contato uniforme de toda a superfície da lâmina do material em teste com a do papel filtro.

Uma gota de 0,2 mL da formulação pura ou diluída do tiofanato metílico foi aplicada no centro da amostra com uma micropipeta. Após 10 minutos, a placa moldura foi retirada e outra lâmina de papel filtro foi colocada sobre o material em teste com a face impermeável voltada para cima. Em seguida, a placa moldura foi recolocada sobre a segunda lâmina de papel. Após, dois minutos o teste foi desmontado na seqüência inversa da montagem com o auxílio de pinças.

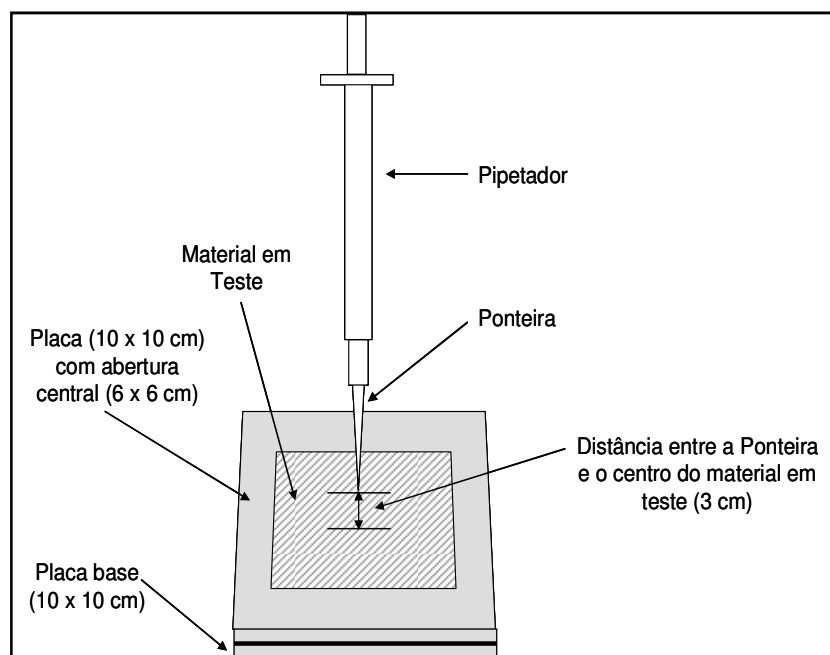


Figura 4. Esquema de montagem do teste de avaliação de materiais de acordo com a norma F 2130 (ASTM, 2130).

A amostra do material teste e as lâminas de papel foram cortadas em tiras (Figura 5A) e colocadas em um frasco de vidro para posterior extração.

Para a extração do tiofanato metílico dos materiais em teste e do papel filtro Whatman Benchkote Plus, foram realizados dois procedimentos para as duas concentrações (500 mgL^{-1} e 500 gL^{-1}).

Para a extração do tiofanato metílico na formulação de 500 mgL^{-1} foi adicionado 30 mL de metanol a amostra do material em teste em frasco tipo Boeco[®]. A seguir, foi realizada agitação em agitador orbital em velocidade de 200 rpm por 30 minutos (Figura 5B). Após a agitação, o extrato do frasco foi filtrado e transferido para um vial e permaneceu armazenado a 4°C durante no máximo 3 dias até a injeção no sistema CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência).

Para a extração do tiofanato metílico na formulação de 500 gL^{-1} foi adicionado 30 mL de água ultra-pura no frasco com a amostra teste e o frasco foi agitado manualmente 30 segundos. A seguir, foi realizada agitação em agitador orbital na velocidade de 200 rpm, por 15 minutos. Após a agitação foi adicionado

50 mL de metanol em cada frasco e o frasco foi agitado manualmente por 30 segundos. A seguir, o frasco foi colocado em ultra-som por 20 minutos (Figura 5C). Finalmente, o extrato do frasco foi filtrado e transferido para um vial, e permaneceu armazenado a 4°C até a injeção no sistema de CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência).

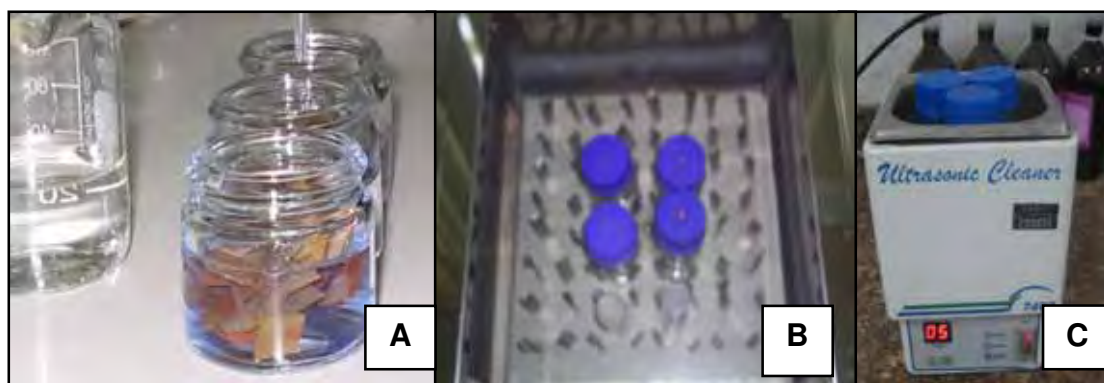


Figura 5. Amostras cortadas após contaminação pela norma 2130 (ASTM), imersas nos frascos (A); Amostras no agitador orbital (B); Amostras no ultra-som (C).

Os métodos de extração empregados para as duas concentrações de tiofanato metílico proporcionaram recuperações entre 95 e 116% (Tabela 2) semelhante ao obtido por YE et al. (2008) com recuperação foi entre 84 e 110%.

Tabela 2. Porcentagem de recuperação do tiofanato metílico nas concentrações de 500 mgL⁻¹ e 500 gL⁻¹ dos materiais hidrorrepelentes para realização dos testes da norma F 2130 (ASTM, 2001).

Materiais + Filtros	Empresa	Recuperação (%)	
		500 mgL ⁻¹	500 gL ⁻¹
1. Camuflado 1+ Filtros	TNT Uniline	108	101
2. Cru + Filtros	TNT Uniline	96	106
3. Polar + Filtros	TNT Uniline	97	96
4. Bege + Filtros	Azeredo EPI	108	98
5. Aluminizado + Filtros	Azeredo EPI	95	100
6. Verde + Filtros	Azeredo EPI	99	109
7. Cinza + Filtros	Azeredo EPI	97	116

4.1.2.2. Glifosato

O teste de hidrorrepelência ao herbicida glifosato foi realizado com oito materiais, com dez repetições (Tabela 3).

Tabela 3. Materiais hidrorrepelentes avaliados, empresas fabricantes, características e gramatura.

Materiais	Empresa	Características (Fibra)	Gramatura (g/m²)
1. Camuflado 1	TNT Uniline	100% Polietileno	134,6
2. Camuflado 2	TNT Uniline	100% Polietileno	82,2
3. Cru	TNT Uniline	69% Algodão e 31% Poliéster	125,5
4. Polar	TNT Uniline	100% Polietileno	85,7
5. Bege	Azeredo EPI	100% Algodão	143,4
6. Aluminizado	Azeredo EPI	100% Algodão com emborrachado	237,9
7. Verde	Azeredo EPI	50% Sarja mista e 50% Poliéster	169,7
8. Cinza	Azeredo EPI	50% Sarja mista e 50% Poliéster	170,1

Os procedimentos de preparo e contaminação das amostras dos oito materiais em teste com o glifosato foram os mesmos utilizados para o fungicida tiofanato metílico, e estão descritos no item 4.1.2.1. Cada camada, após a contaminação, foi cortada em tiras (Figura 5A) e colocada em um frasco de vidro para extração.

Para a obtenção da eficiência de extração mínima de 95 %, valor recomendado pela norma 2130 (ASTM, 2001), foi realizado o mesmo procedimento para as duas concentrações avaliadas. Inicialmente, foi adicionado 80 mL de água ultra-pura ao frasco com amostra do material teste, com agitação manual por 30 segundos e no agitador orbital a 200 rpm por 30 minutos. As amostras foram agitadas manualmente por 30 segundos e o extrato do frasco foi filtrado e transferido para um falcon de 10 mL, hermeticamente tampado e armazenado a 4 °C até a derivatização e posterior injeção em sistema CLAE.

Para a realização da derivatização do glifosato foram preparadas as soluções: acetonitrila pura grau HPLC (fase A) e 0,27g de KH₂PO₄ e diluído em 1 L de solução com água ultra-pura e ajustado o pH para 7,0 com NaOH. Com esta solução foi preparado 1 L de uma outra solução contendo 7% de acetonitrila (93%

da solução acima + 7% de acetonitrila) (fase B). A solução foi filtrada com membrana de 0,45 μm e desgaseificada no ultra-som por 3 minutos (modificado, LE BOT et al. 2002). Estes autores utilizaram 0,75 g de KH_2PO_4 em 500 mL de água ultra-pura e pH 5,8.

Para a derivatização também foi utilizada uma solução tampão de borato (4,676 g de sódio tetraborato, $\text{PM} = 381,37$ g) em 100 mL de água ultra-pura e uma solução de Cloroformato de 9-Fluorenilmetila (13 g de FMOc, $\text{PM} = 258,7$ g) em 100 mL de acetonitrila. BOT et al. (2002) diluíram 1,9 g de tetraborato dissódio em 100 mL de água ultra-pura e 10 mg de FMOc em 10 mL de acetonitrila.

Em um tubo com 1 mL da amostra foi adicionado 1 mL de FMOc e 0,15 mL de solução tampão de borato pH 9,0. Esta solução foi homogeneizada e permaneceu 30 minutos para ocorrer a reação. Após a derivatização, foi retirado o excesso de FMOc por partição com 3 lavagens de 500 μL de acetato de etila e as amostras foram colocadas em vial para posterior análise no sistema CLAE. O processo de derivatização utilizado por BOT et al. (2002) foi de 3 mL de amostra, 0,5 mL de borato e 500 μL de FMOc. A reação ocorreu durante 2 h. As lavagens para eliminação dos reagentes foi feita com 2 mL de éter dietil.

Os métodos de extração empregados para as duas concentrações de glifosato proporcionaram recuperações entre 95,0 e 109,4% (Tabela 4).

Para ABDULLAH et al. (1995) a recuperação do glifosato em água foi de 95%. Esta porcentagem de recuperação também foi obtida por RUBIO et al. (2003) e GUO et al. (2005) em matriz água. Porém, NEDELKOSKA & LOW (2004), também avaliando a presença de glifosato em água obtiveram apenas recuperação de 82,4%.

Tabela 4. Porcentagem de recuperação do glifosato nas concentrações de 480 gL⁻¹ e 12 gL⁻¹ dos materiais hidrorrepelentes para realização dos testes da norma F 2130 (ASTM, 2001).

Materiais	Empresas	Recuperação (%)	
		480 gL ⁻¹	12 gL ⁻¹
1. Camuflado 1+ Filtros	TNT Uniline	112,0	100,0
2. Camuflado 2 + Filtros	TNT Uniline	105,0	95,5
3. Cru + Filtros	TNT Uniline	97,0	101,0
4. Polar + Filtros	TNT Uniline	95,0	114,0
5. Bege + Filtros	Azeredo EPI	99,9	100,2
6. Aluminizado + Filtros	Azeredo EPI	106,4	95,0
7. Verde + Filtros	Azeredo EPI	104,2	99,6
8. Cinza + Filtros	Azeredo EPI	107,5	109,4

4.1.2.3. Análise dos resultados obtidos com a aplicação da norma F 2130 (ASTM, 2001)

A porcentagem de repelência, retenção e penetração dos ingredientes ativos dos agrotóxicos foi calculada com as seguintes fórmulas:

$$\text{Porcentagem de repelência (PR)} = Mr \times (100/Mt)$$

$$\text{Porcentagem de retenção (PPR)} = Mpr \times (100/Mt)$$

$$\text{Porcentagem de penetração (PP)} = Mp \times (100/Mt)$$

Onde:

Mr = massa (mg) do ingrediente ativo extraído do papel absorvente (8 x 8 cm) usado para remover o excesso do agrotóxico líquido após 10min;

Mpr = massa (mg) do ingrediente ativo extraído da amostra do material da vestimenta de proteção;

Mp = massa (mg) do ingrediente ativo extraído do papel absorvente colocado embaixo do material da vestimenta de proteção;

Mt = massa total (mg) do ingrediente ativo aplicado à amostra do teste.

As massas de agrotóxico (Mp, Mr, Mpr e Mt) foram calculadas multiplicando a concentração do ingrediente ativo (mg/mL) pelo volume total do

solvente. O balanço da massa pode ser calculado somando-se Mr, Mpr e Mp, sendo que, o total deve ter no mínimo 95% de Mr.

A eficiência da extração (R), em porcentagem, foi calculada com a fórmula:

$$R = [Mr + Mpr + (Mp/Mt)] \times 100$$

Os materiais foram classificados em função da repelência e da penetração dos agrotóxicos de acordo com as classes estabelecidas na norma 16602 (ISO, 2007) (Tabela 5).

Tabela 5. Classificação quanto à repelência e à penetração dos agrotóxicos nos materiais hidrorrepelentes pela norma 16602 (ISO, 2007).

Classes	Repelência	Penetração
3	>95%	<1%
2	>90%	<5%
1	>80%	<10%

Além da análise de acordo com a norma, para os resultados dos materiais hidrorrepelentes foi feita análise estatística. O delineamento experimental utilizado para os dois agrotóxicos foi o inteiramente casualizado (DIC) em esquema fatorial 8 x 2, sendo oito materiais avaliados (bege, alumizado, verde, cinza, cru, camuflado 1, polar e camuflado 2 e duas concentrações (12 gL⁻¹ e 480 gL⁻¹) para o glifosato. Para o tiofanato metílico foi utilizado um esquema 7 x 2 (bege, alumizado, verde, cinza, cru, camuflado 1, polar) e duas concentrações (500 mgL⁻¹ e 500 gL⁻¹). As médias obtidas foram submetidos a análise de variância (ANOVA 2) e comparadas pelo teste de Tukey. Os dados de repelência e retenção foram transformados em logx + 0 e os dados de penetração em logx + 1.

4.1.3. Avaliação da resistência a permeação pela norma F 739 (ASTM, 1999)

4.1.3.1. Tiofanato metílico

Para a avaliação da resistência dos materiais foram avaliadas amostras de seis materiais, com dez repetições. Os materiais de proteção avaliados no teste de

resistência a permeação, as empresas fabricantes e as gramaturas estão listados na Tabela 6.

Tabela 6. Materiais impermeáveis avaliados, empresas fabricantes, características e gramatura.

Materiais	Empresa	Características (Fibra)	Gramatura (g/m²)
1. PVC	TNT Uniline	17% poliéster + 83% filme laminado	255,3
2. Polipropileno Laminado	TNT Uniline	-	175,6
3. Aluminizado	Azeredo EPI	100% Algodão com emborrachado	237,9
4. Tyvek	Du Pont	-	41,7
5. Tychem SL	Du Pont	-	121,6
6. Tychem QC	Du Pont	-	88,3

Para a realização do teste de resistência a permeação do fungicida tiofanato metílico de acordo com a norma F 739 (ASTM, 1999), cada amostra do material de proteção permaneceu em ambiente com a temperatura de 21 °C e umidade relativa do ar de 30 a 80 %, por 24 horas antes do início do teste.

Os testes foram realizados com temperaturas entre 20,8 a 23,7 °C e a umidade relativa entre 46,9 e 73,5 % (ASTM, 1999), nas concentrações pura e diluída em água, na maior concentração recomendada.

A câmara 1 da célula de permeação foi preenchida com 22 mL das concentrações do fungicida permanecendo em contato direto com a superfície externa do material em teste (Figura 6).

A câmara 2 foi preenchida com 22 mL de água ultra-pura. As células foram mantidas em agitação por oito horas a 200 rpm em mesa agitadora.

Entre estas duas câmaras de vidro foi colocado o material impermeável para ser avaliado (Figura 6). A amostra de cada material foi recortada nas dimensões de 4,5 x 4,5 cm. Para possibilitar a vedação do sistema foram colocadas duas juntas de borracha nitrílica entre o material e as câmaras de vidro.

Amostras de 50 µL da câmara 2 foram coletadas ao longo de 480 minutos com uma microseringa (Hamilton®), em 0; 10; 30; 60; 120; 240; 360; e 480 minutos

(Tabela 7). A norma 739 (ASTM, 1999) recomenda apenas seis tempos de coleta, mas no presente estudo optou-se por acrescentar os tempos 0 e 360. As amostras obtidas foram injetadas em sistema CLAE.

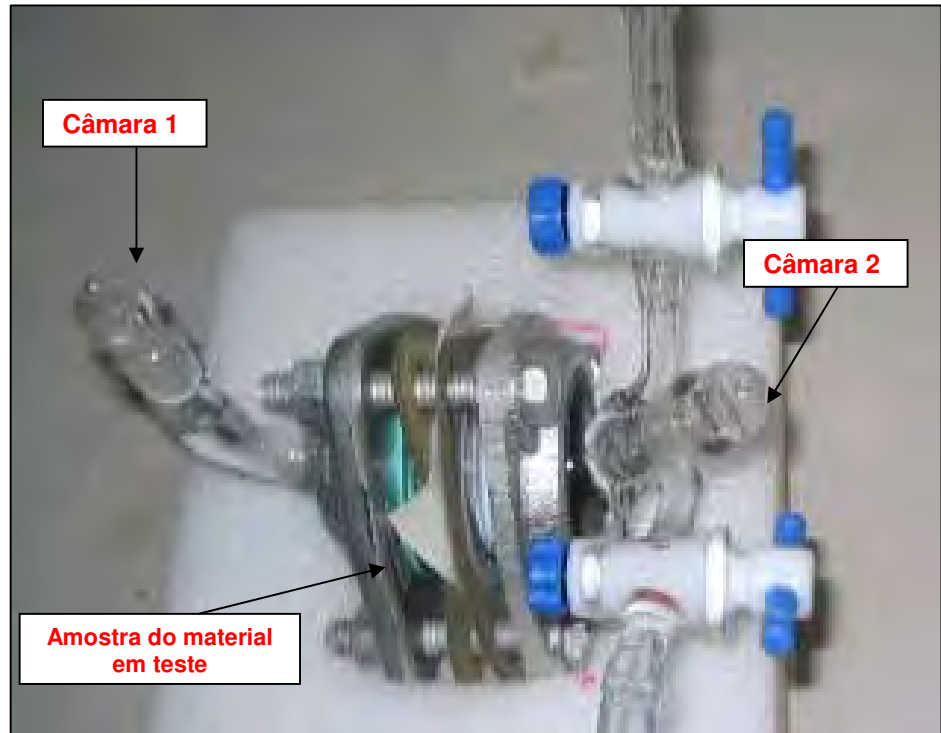


Figura 6. Célula de permeação utilizada no laboratório para aplicação da norma F 739 (ASTM, 1999).

Tabela 7. Tempo das amostragens para avaliar a permeação dos agrotóxicos nos materiais de proteção pela norma F 739 (ASTM, 1999).

N. da amostragem	Tempo de amostragem (min)	
	Norma F 739	Estudo
1	-	0
2	10	10
3	30	30
4	60	60
5	120	120
6	240	240
7	-	360
8	480	480

4.1.3.2. Glifosato

Foram avaliados seis materiais, com dez repetições. Os materiais de proteção avaliados no teste de resistência a permeação foram os mesmos avaliados para o tiofanato metílico (Tabela 6).

O tempo das amostragens foram os mesmos utilizados para o tiofanato metílico e o procedimento de coleta foi diferenciado em função da derivatização das amostras. Foram coletados 1000 µL na câmara 2, totalizando oito amostragens para cada repetição (Tabela 7).

As amostras foram submetidas ao processo de derivatização para posterior injeção no sistema CLAE e detecção em fluorescência (Spectrasystem FL3000). Após a derivatização as amostras foram injetadas em sistema CLAE nas condições cromatográficas citadas no item 4.1.1.2.

4.1.3.3. Análise dos resultados obtidos com a aplicação da norma F 739 (ASTM, 1999)

As variáveis avaliadas foram o tempo de ruptura (TR), o tempo normalizado (TN) e a taxa de permeação (TP) e os materiais foram classificados de acordo com a norma F 16602 (ISO, 2007), que classifica em função da permeação cumulativa de 150 µg/cm².

O tempo da norma é verificado quando a massa do produto químico permeada alcança 0,25 µg/cm².

4.1.3.3.1. Tiofanato metílico

A taxa de permeação é calculada através da fórmula:

$$P = (C_i - C_{i-1}) / (T_i - T_{i-1}) A$$

Onde:

P = taxa de permeação;

C_i = concentração do teste no meio de coleta no tempo T_i (µg/L);

T_i = tempo decorrido do início do contato com o produto no meio de coleta (min);

A = área do material estudado (cm^2).

4.1.3.3.2. Glifosato

O cálculo da taxa de permeação é diferenciado pela necessidade de reposição da quantidade retirada em cada tempo de coleta da amostra:

$$P_i = [C_i - C_{i-1}(V_t - V_s/V_t)]V_t/(T_i - T_{i-1})A$$

Onde:

P = taxa de permeação;

C_i = concentração do teste no meio de coleta no tempo T_i ($\mu\text{g/L}$);

T_i = tempo decorrido do início do contato com o produto no meio de coleta (min);

A = área do material estudado (cm^2);

V_t = volume total do meio de coleta (L).

Os materiais foram classificados em função da permeação dos dois agrotóxicos de acordo com as classes estabelecidas na norma 16602 (ISO, 2007) (Tabela 8).

Tabela 8. Classificação dos materiais quanto à resistência a permeação ao agrotóxico de acordo com a norma 16602 (ISO, 2007).

Classes	Tempo de permeação (minutos) cumulada de 150 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
6	≥ 480
5	≥ 240
4	≥ 120
3	≥ 60
2	≥ 30
1	≥ 10

4.2. Estudo em condições de campo (caracterização dos locais)

A avaliação da eficiência dos conjuntos e exposição dos tratoristas, na cultura de citros, e dos aplicadores, na cultura de cana-de-açúcar, foram realizadas na Fazenda Cambuhy Agrícola LTDA, no Município de Matão-SP e na Usina Cosan, Unidade Bonfim, no Município de Guariba – SP, respectivamente.

4.2.1. Caracterização das culturas, das condições ambientais e dos métodos de pulverização utilizados

4.2.1.1. Cultura de citros

As exposições dos tratoristas foram avaliadas em pulverizações na cultura de citros, da variedade Valência, no espaçamento de 8 x 5 m, 4 m de altura, 4 m de diâmetro de copa e 22 anos de idade.

As pulverizações foram realizadas nos períodos entre 7 e 11 horas e entre 13 e 16 horas nos dias e valores médios ambientais descritos na Tabela 9. Os valores de temperatura, umidade relativa do ar e velocidade do vento foram coletados três vezes em cada período (manhã e tarde).

Tabela 9. Dias de avaliação, valores médios de temperatura, umidade relativa do ar e velocidade do vento no pomar obtidos no ensaio de campo realizado na Fazenda Cambuhy – SP.

Dias de avaliação	Temperatura (°C)	Umidade Relativa do Ar (%)	Velocidade do vento (km/h)
1° (28-02-2008)	30,8	49,4	3,5
2° (03-02-2008)	30,0	51,0	4,6
3° (04-02-2008)	30,9	37,3	4,5
4° (05-02-2008)	28,6	2,7	3,0
5° (06-02-2008)	24,6	33,0	3,5
Média	28,9	42,6	3,8

Foram utilizados três pulverizadores de arrasto tratorizado de jato transportado da marca FMCopling, modelo Gulier 160/2000, tracionados por tratores da MF – 265. O pulverizador de arrasto de jato transportado, composto por tanque de 2000 L, bomba KPL 160, com 48 bicos, com pulverização unilateral agitador hidráulico, turbina de 32 polegadas, com incorporador de defensivo e reservatório de água limpa.

Os tratores foram conduzidos na 2ª marcha reduzida a 1600 rpm e velocidade de 1,6 km/hora. A vazão média dos bicos nos três pulverizadores foi de 1,44 L/min, com pressão de 100 libras/pol². O tempo médio de aplicação foi de 20

minutos para cada repetição, sendo 17,5 L de calda/planta, com a pulverização de 1000 L de calda.

4.2.1.2. Cultura de cana-de-açúcar

As exposições dos aplicadores, em cultura de cana-de-açúcar, foram avaliadas em pulverizações na variedade RB 867515, cana-soca (terceiro corte), espaçamento de 1,4 m e com 2,5 m de altura (Figura 7).

As pulverizações foram realizadas nos períodos entre 7 e 11 horas e entre 13 e 16 horas, nos dias e condições médias ambientais descritas na Tabela 10.



Figura 7. Avaliação do conjunto camuflado (2) após 10 lavagens; Aplicação da calda apenas com sulfato de Mn na cultura de cana-de-açúcar com pulverizador costal manual.

Foram utilizados quatro pulverizadores costais manuais, da marca Bruden, com capacidade de 12L.

Tabela 10. Dias de avaliação, valores médios de temperatura, umidade relativa do ar e velocidade do vento no canavial obtidos no ensaio de campo realizado na Usina Cosan/Unidade Bonfim – SP.

Dias de avaliação	Temperatura (°C)	Umidade Relativa do Ar (%)	Velocidade do vento (km/h)
1° (15-05-2008)	30,8	49,4	1,0
2° (16-05-2008)	28,0	52,0	1,2
3° (19-05-2008)	31,9	43,0	1,0
4° (20-05-2008)	30,6	35,7	1,5
5° (21-05-2008)	29,8	40,0	1,8
Média	30,2	44,0	1,7

O tempo médio de aplicação foi de 20 minutos para cada repetição, com consumo de 12,0 L de calda/repetição.

4.2.2. Métodos de lavagens empregados nas vestimentas

Os estudos foram realizados com os dois conjuntos de vestimentas de proteção individual, confeccionados com os materiais hidrorrepelentes bege e camuflado 2. O conjunto bege é fabricado pela empresa Azeredo EPI e tem o número de C.A. 9510 para o boné; 9511 para o jaleco e 9512 para a calça. O material camuflado 2 é fabricado pela empresa TNT Uniline Roupas de Proteção e tem o número de C.A. 5.365 para o macacão e 8.650 para o conjunto jaqueta e calça comprida.

4.2.2.1. Cultura de citros

Os dois conjuntos de vestimentas foram usados pelos tratoristas nas condições normais de aplicação de agrotóxicos nos pomares de citros da Fazenda Cambuhy, com pulverizadores de arrasto tratorizado de jato transportado acoplados aos tratores, durante os meses de abril a outubro de 2007. No final do

dia de trabalho, os conjuntos foram lavados em duas etapas, sendo oito conjuntos por etapa, em uma lavadora automática, da marca Eletrolux, modelo Turbo-8 kg.

O procedimento de lavagem utilizado seguiu a norma 6330 (ISO, 2000) e o programa sintético delicado original da própria lavadora, realizado em 3 etapas: agitação por 10 minutos, enxágüe por 18 minutos, e centrifugação por 18 minutos. Antes do início de cada lavagem foi adicionado sabão de coco líquido (Baby Soft) na água na concentração de 1%.

Após centrifugação na máquina, os conjuntos foram pendurados para secagem ao ar livre e à sombra (Figura 8).



Figura 8. Conjunto bege (A) e conjunto camuflado 2 (B) secando à sombra, na Fazenda Cambuhy.

4.2.2.2. Cultura de cana-de-açúcar

Os dois conjuntos de vestimentas foram usados pelos aplicadores nas condições normais de aplicação de herbicidas na usina Cosan, Unidade Bonfim, com pulverizadores costais manuais, durante os meses de julho a dezembro de 2007. No final do dia de trabalho, os conjuntos foram lavados em uma lavadora mecânica da marca SITEC, modelo SLE-50M (Figura 9A) e a centrifugação em um extrator centrífugo, modelo SP-30M (Figura 9B).

O procedimento de lavagem seguiu o estabelecido na norma 6330 (ISO, 2000) e o tempo de lavagem e enxágüe foi igual ao do programa “Sintético Delicado” da lavadora automática utilizada na Fazenda Cambuhy Agrícola, para padronização do processo. Após as lavagens, os conjuntos de vestimentas de proteção foram estendidos em varal para secagem à sombra (Figura 10A e B).

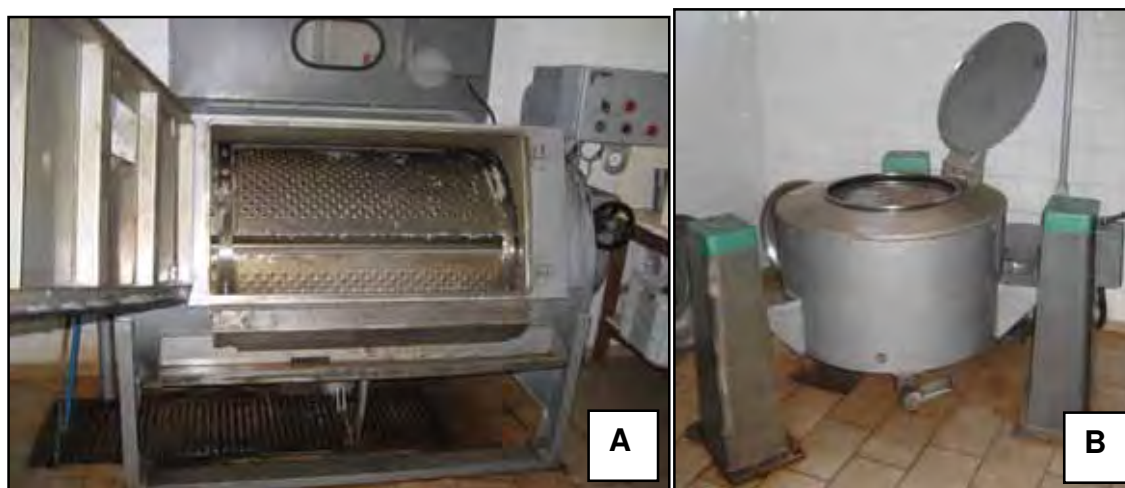


Figura 9. Lavadora mecânica, da marca SITEC, modelo SLE-50M, utilizada para lavagem das vestimentas (A) e extrator centrífugo, modelo SP-30M, utilizado na centrifugação das vestimentas na Usina Cosan, Unidade Bonfim (B).



Figura 10. Conjuntos de vestimentas de proteção individual bege (A) e camuflado 2 (B) estendidos em varal à sombra para secagem após lavagens na lavanderia da Usina Cosan, Unidade Bonfim.

De acordo com a recomendação do fabricante (Azeredo EPI[®]) após a secagem, os conjuntos de material bege foram passados com ferro elétrico na temperatura média de 50 °C. Os conjuntos de material camuflados 2 não foram passados, seguindo a recomendação do fabricante.

4.2.3. Avaliação da eficiência das vestimentas

A eficiência das vestimentas, camuflado 1 e bege, foi avaliada sem uso e após 5, 10, 20 e 30 lavagens, nas culturas de citros e cana-de-açúcar.

A eficiência dos dois conjuntos de vestimentas de proteção individual foi avaliada por meio da quantificação das exposições dérmicas não controladas (EDNC) proporcionadas aos tratoristas nas mesmas condições de uso em que foram realizadas as lavagens. Foram avaliadas as EDNCs pelos dois tipos de conjuntos de vestimentas sem uso e com 5, 10, 20 e 30 usos e lavagens, de acordo com as onze condições de trabalho e com dez repetições (Tabela 11).

Tabela 11. Atividades de trabalho dos tratoristas e aplicadores, e tratamentos nas avaliações das exposições dérmicas não controladas (EDNC) pelos dois conjuntos de vestimentas de proteção individual.

Atividades	Tratamentos	
	Vestimentas	Número de Lavagens
1	Camuflado 2	0
2	Camuflado 2	5
3	Camuflado 2	10
4	Camuflado 2	20
5	Camuflado 2	30
6	Bege	0
7	Bege	5
8	Bege	10
9	Bege	20
10	Bege	30
11	Macacão amostrador	Exposição Dérmica Potencial (EDP)

Na atividade 11 foi avaliada a exposição dérmica potencial (EDP) proporcionada aos tratoristas pela condição de trabalho em estudo que, teoricamente, poderia atingir esta via dérmica de exposição. Esta atividade foi considerada como a exposição máxima para o cálculo da porcentagem de controle da exposição proporcionada pelos conjuntos de proteção individual nas outras dez atividades.

4.2.3.1. Cultura de citros

Os conjuntos foram usados em condições de campo na aplicação de agrotóxicos com o uso de pulverizador de arrasto tratorizado de jato. Após 5, 10, 20 e 30 lavagens e secagens, dois conjuntos de vestimentas de cada empresa foram separados para posterior realização das exposições.

A eficiência (Efic) dos dois conjuntos de vestimentas de proteção individual com os respectivos números de lavagens foi calculada com a seguinte fórmula:

$$\text{Efic.} = [(\text{EDP} - \text{EDNC}) / \text{EDP}] \times 100 (\%)$$

Onde:

EDP = Exposição dérmica potencial avaliada na atividade 11.

EDNC = Exposição dérmica não controlada pelos conjuntos de vestimentas de proteção individual.

As vestimentas amostradoras das EDs utilizadas foram: 1) macacões de mangas compridas com capuz, de material de brim branco, para quantificar as exposições dérmicas da cabeça + pescoço, tronco (atrás e frente), braços e pernas (atrás e frente); 2) luvas de algodão, para quantificar a exposição dérmica das mãos; 3) absorventes higiênicos femininos da marca Carefree®, afixados sobre máscaras descartáveis semi-faciais, para quantificar a exposição dérmica da face; e 4) absorventes higiênicos femininos, afixados sobre botas de borracha para quantificar as exposições dos pés (Figura 11).

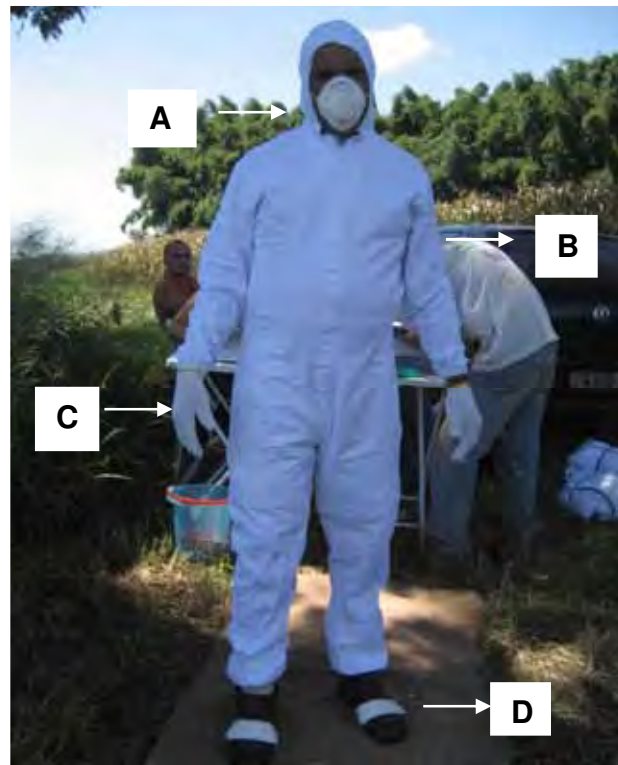


Figura 11. Tratorista com as vestimentas amostradoras das exposições dérmicas nas regiões do corpo, amostrados facial (A); macacão (B); luvas de algodão (C), amostrador dos pés (D).

Os absorventes higiênicos femininos, da marca Carefree[®], foram adaptados como coletores de exposição dérmica por MACHADO & MATUO (1989).

As EDNCs pelos dois conjuntos de vestimentas de proteção sem uso e após 5, 10, 20 e 30 usos e lavagens foram avaliadas em condições de campo (Figura 11A, B, C e D), de acordo com o protocolo VBC 82.1 (WHO, 1982). Os EPIs complementares aos conjuntos de vestimentas hidrorrepelentes foram luvas de borracha nitrílica (Figura 12A e B) e botas de borracha impermeáveis, cuja eficiência foi considerada como 95% de controle das exposições dérmicas avaliadas sobre os pés, de acordo com LUNDEHN et al. (1992).



Figura 12. Avaliação dos conjuntos após 5 lavagens (A, B e C); Tratorista aplicando a calda apenas com sulfato de Mn na cultura de citros com o pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado (D).

As EDPS e EDNCs pelas vestimentas de proteção foram estimadas através do cátion Mn (sulfato de manganês com 31%), utilizado como traçador nas caldas. A utilização do traçador substituindo o agrotóxico na calda é viável uma vez que o Mn é de baixo custo e estável, e como o agrotóxico, além do alto custo poderia ocorrer degradação. A dosagem do sulfato de Mn foi de 300 g do produto por 100 L de calda. Os dados de exposição ao Mn foram utilizados para estimar as exposições dérmicas às caldas.

Os dados de exposição às caldas foram utilizados como dados substitutos, de acordo com JENSEN (1984), para estimar as exposições dos tratoristas (Tabela 12).

Tabela 12. Agrotóxicos considerados no estudo de avaliação da eficiência dos dois conjuntos de vestimentas de proteção utilizados pelos tratoristas em pulverizações com o pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado na cultura de citros.

Produto Comercial	Ingrediente Ativo	Grupo Químico	NOEL mg/kg/dia	Dosagem mg/mL calda
1 – Amistar	Azoxystrobin	Estrobilurina	10,00	0,16
2 – Applaud 250	Buprofezin	Tiadiazinona	1,00	2,40
3 – Caligur	Azocyclotin	Organicoestânico	0,25	0,50
4 – Calypso	Tiacloprid	Neonicotinóide	1,20	0,10
5 – Cascade 100	Flufenoxuron	Benzoiluréia	2,50	0,50
6 - Cerconil PM	Thiophanate-methyl	Benzimidazol	2,00	2,00
7 – Cordial 100	Pyriproxyfen	Éter Piridil-oxipropílico	7,00	0,75
8 - Derosal 500 SC	Carbendazin	Benzimidazol	2,50	1,00
9 - Dimexion	Dimetoato	Organofosforado	0,20	5,00
10 - Flint 500 WG	Trifloxystrobin	Estrobilurina	5,00	0,10
11 – Folicure 200 EC	Tebuconazole	Triazol	1,50	0,75
12 – Karathane CE	Dinocap	Dinitrofenol	0,50	0,50
13 - Kelthane CE	Dicofol	Organoclorado	0,12	2,00
14 - Keshet 25 CE	Deltamethrin	Piretróide	1,00	0,50
15 – Lorsban 480 BR	Chlorpyrifos	Organofosforado	0,03	2,00
16 - Magnate 500 CE	Imazalil	Imidazol	2,50	2,00
17 - Marshal 200 SC	Carbosulfan	Metilcarbamato	1,00	0,50
18 – Micromite 240 SC	Diffubenzuron	Benzoiluréia	2,00	0,50
19 – Mimic 240 SC	Tebufenozide	Benzohidrazida	1,80	0,50
20 – Omite 720 CE	Propargite	Sulfito de Alquila-fenoxiciclohexil	2,00	1,00
21 – Persist SC	Mancozeb	Ditiocarbamato	0,60	4,50
22 – Savey PM	Hexythiazox	Tiazolidinacarboxidamida	3,00	0,03
23 – Score	Difenoconazole	Triazol	1,00	2,00
24 – Stallion 60 CS	Gama-cyhalothrin	Piretróide	1,50	0,12
25 – Spacatin 500 SC	Cyhexatin	Organicoestânico	0,10	0,50
26 – Suprathion 400 EC	Methidathion	Organofosforado	0,10	2,00
27 - Talstar 100 CE	Bifenthrin	Piretróide	1,00	0,20
28 – Tecto 600	Tiabendazole	Benzimidazol	3,00	10,30
29 - Torque 500 SC	Fenbutatin oxide	Organicoestânico	1,00	0,80
30 - Trebon 100 SC	Ethofenprox	Éter Difenílico	3,10	0,00
31 – Turbo	Beta-cyfluthrin	Piretróide	1,50	0,25
32 – Vertimec 18 CE	Abamectin	Avermectina	0,50	0,30

Os agrotóxicos considerados foram os recomendados pelo FUNDECITRUS (2008) para o sistema de produção integrada de citros, com as respectivas doses nas caldas (mg/mL) e valores de NOEL (mg/kg/dia) publicado pela TGA (2002).

Após os períodos de exposição, os macacões foram divididos em partes (capuz; braços; tronco-frente e tronco-atrás; e pernas-atrás e pernas-frente), de acordo com MACHADO NETO & MATUO (1989). As partes seccionadas dos macacões, as luvas de algodão e os absorventes afixados sobre as máscaras descartáveis semi-faciais e sobre as botinas dos tratoristas, representaram nove regiões do corpo: cabeça + pescoço; face; mãos; braços; tronco-frente; tronco-atrás; pernas-frente; pernas-atrás e pés.

Imediatamente após os períodos de exposição, os macacões foram seccionados em partes e acondicionados em sacos plásticos, devidamente identificados e levadas para o laboratório (LABORSEG) para extração do manganês (Mn).

4.2.3.2. Cultura de cana-de-açúcar

Os conjuntos foram usados em condições de campo na aplicação de herbicidas com o uso de pulverizador costal manual (Figura 13A e B). Após 5, 10, 20 e 30 lavagens e secagens, dois conjuntos de vestimentas de cada empresa foram separados para posterior realização das exposições.

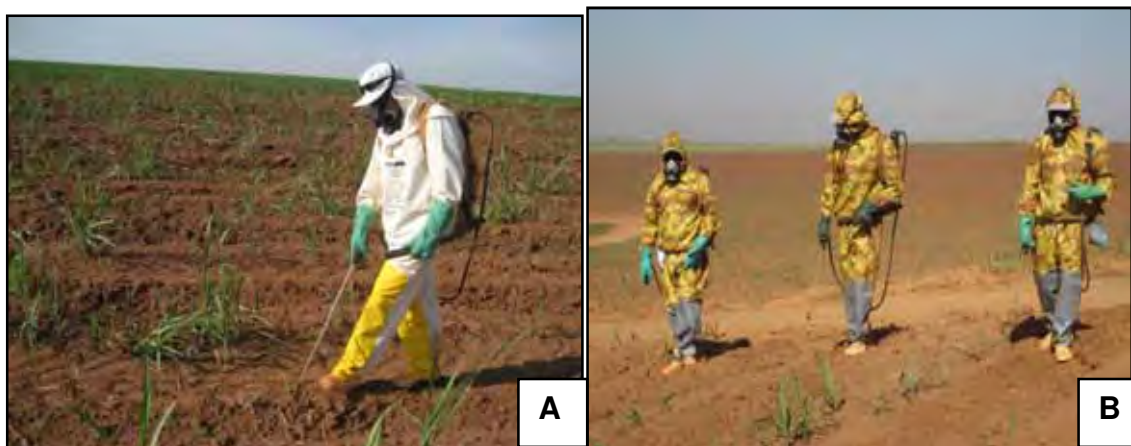


Figura 13. Utilização das vestimentas na rotina de aplicação de herbicidas na Usina Bonfim, conjunto bege (A) e conjunto camuflado 2 (B).

O procedimento de avaliação da eficiência foi o mesmo utilizado para a cultura de citros.

Os dados de exposição às caldas foram utilizados como dados substitutos, de acordo com JENSEN (1984), para estimar as exposições dos aplicadores (Tabela 13).

Tabela 13. Herbicidas considerados no estudo de avaliação da eficiência e vida útil dos dois conjuntos de vestimentas de proteção utilizados pelos aplicadores em pulverizações com pulverizador costal manual na cultura de cana-de-açúcar recomendados pelo AGROFIT (2008).

Produto Comercial	Ingrediente Ativo	Grupo Químico	NOEL mg/kg/dia	Dosagem mg/mL calda
1 – Direct WG	Glifosato	Glicina substituída	30,00	43,75
2 – Hexaron	Diuron	Uréia	0,625	14,04
3 – Hexaron	Hexazinona	Triazinona	10,00	3,96
4 – MSMA 720	MSMA	Organoarsênico	0,50	720,00
5 – Roundup Transorb	Glifosato	Glicina substituída	30,00	648,00

4.2.4. Método de extração do traçador utilizado

As análises do sulfato manganês foram realizadas por espectrofotômetro de absorção atômica (GBC 932 AA) com lâmpada cátodo oco com corrente de 5,0 mA ajustada para 279,5 nm e fenda de 0,2 nm. O gás utilizado foi o acetileno oxidante e chama ar. A extração e a quantificação do cátion Mn contidos nos amostradores das exposições dérmicas foram realizadas de acordo com o procedimento estabelecido por OLIVEIRA & MACHADO NETO (2005).

A curva-padrão de manganês foi preparada com solução de cloreto de manganês (MnCl) Titrisol Merk 9988. A faixa de linearidade foi determinada com as concentrações de 0,125; 0,25; 0,50; 1,0; 2,0 mgL ($R^2=0,998$).

O limite de detecção (LD) foi de 0,019 mgL e de quantificação (LQ) de 0,046 mgL, calculados de acordo com SHOOG et al. (1998).

Para a extração do traçador Mn, dos materiais amostradores, adicionou-se solução extratora de com ácido clorídrico a 0,2N aos sacos plásticos contendo as amostras. Após o período de duas horas de repouso, para solubilização do cátion traçador, as amostras foram agitadas manualmente (Figura 14B) e alíquotas das soluções extratoras foram filtradas em filtro de papel qualitativo (Figura 14C).

A concentração do Mn nas alíquotas das soluções extratoras foram quantificados na chama de um espectrofotômetro de absorção atômica (GBC 932AA), com lâmpada para a leitura de manganês (Figura 14D).

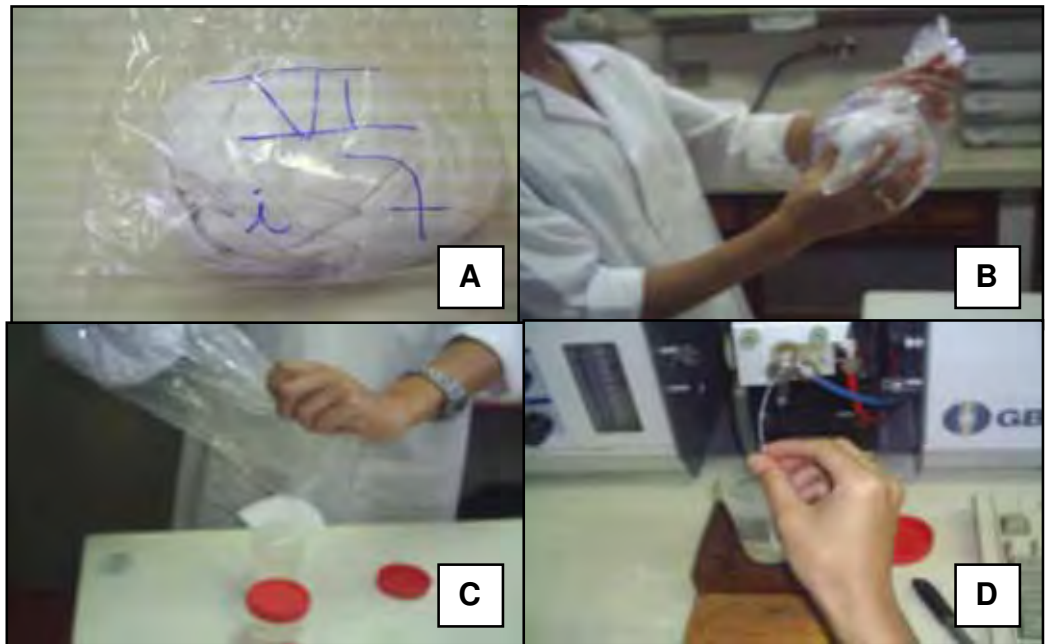


Figura 14. Amostras em sacos plásticos identificados (VI = número da atividade, i = repetição e 7 = parte do corpo avaliada) (A); Agitação das amostras (B); Filtragem das amostras (C); Leitura das soluções estudadas por espectrofotometria de absorção atômica, modelo GBC 932 AA (D).

A partir da quantidade do Mn recuperado de cada absorvente, que corresponde à exposição dérmica (ED) na sua área (70 cm^2), fez-se a extrapolação para a respectiva área do corpo (pés e face). Posteriormente, com os valores de Mn recuperados nos materiais amostrados (absorventes e partes do macacão) e a concentração do traçador nas caldas em que os tratoristas ficaram expostos foram estimadas as EDs às caldas para cada região do corpo. As EDs dos tratoristas, estimadas para os tempos de exposição em cada repetição, foram extrapoladas para um dia de trabalho com tempo de exposição efetiva (TEE) de 8 horas.

Após os períodos de exposições, os macacões seccionados em capuz, braços, tronco-frente, tronco-atrás, coxas + pernas-frente e coxa + pernas-atrás, as luvas de algodão e os absorventes higiênicos femininos foram imersos em

solução de HCl 0,2 N por duas horas, para solubilização do cátion manganês. Em seguida, as amostras foram agitadas e alíquotas filtradas em filtro de papel qualitativo (MACHADO NETO & MATUO, 1989).

4.2.5. Análise dos resultados de eficiência das vestimentas

A eficiência das vestimentas sem uso e após 5, 10, 20 e 30 lavagens foi calculada pela diferença, em porcentagem, das exposições sem e com as mesmas, quantificadas nas mesmas condições de trabalho (MACHADO NETO, 1997).

Para determinar a segurança das vestimentas de proteção após os números de lavagens foi calculada a margem de segurança (MS) para cada agrotóxico nas condições específicas de trabalho. As exposições às caldas foram utilizadas como dados substitutos, de acordo com SEVERN (1984), para calcular as exposições aos agrotóxicos considerados nas onze atividades avaliadas na cultura de citros e da cana-de-açúcar.

A segurança das atividades foi estabelecida com o cálculo da margem de segurança (MS) para cada agrotóxico de acordo com SEVERN (1984):

$$MS = (NOEL \times P) / (QAE \times 10)$$

Onde:

NOEL = nível de efeitos não observados (mg/kg/dia), publicado pela TGA (2002);

P = peso corpóreo médio do trabalhador, considerado como 70 kg;

QAE = quantidade absorvível da exposição avaliada sob as vestimentas (mg/kg/dia).

A quantidade absorvível da exposição na via dérmica foi considerada como 10% da exposição dérmica avaliada (FELDMAN & MAIBACH, 1974).

O valor 10 no denominador, multiplicado pela quantidade absorvível, é um fator de segurança, utilizado para compensar a extrapolação dos resultados do NOEL obtido em animal de laboratório para o homem (BROUWER et al., 1990).

O critério para classificar a segurança das dez atividades de trabalho protegidas com os dois conjuntos de vestimentas de proteção individual, sem uso e após 5, 10, 20 e 30 usos e lavagens foi segura ou insegura: $MS \geq 1$, como condição segura, o risco de intoxicação e a exposição ocupacional são aceitáveis e o conjunto de proteção com vida útil; e $MS < 1$, como condição insegura, o risco de intoxicação e a exposição ocupacional são inaceitáveis e o conjunto de proteção com a vida útil esgotada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Repelência, retenção e penetração (ASTM F 2130, 2001 e ISO 16602, 2007)

5.1.1. Tiofanato metílico

Dentre os materiais hidrorrepelentes expostos ao tiofanato metílico, na formulação de 500 mgL^{-1} , apenas o bege proporcionou repelência de 90,34% e foi classificado como 2, de acordo com a norma 16602 (ISO, 2007) que classifica um material como hidrorrepelente aquele com repelência mínima de 80%.

Os demais materiais não foram classificados como hidrorrepelentes quando expostos ao tiofanato metílico diluído em água na formulação de 500 mgL^{-1} devido a maior retenção do produto (Tabela 14).

A penetração do tiofanato metílico nos sete materiais foi menor que 1% e foram classificados como 3 (ISO 2007).

Tabela 14. Porcentagens de repelência, retenção, penetração e classificação dos materiais hidrorrepelentes expostos a tiofanato metílico na formulação diluída (500 mgL^{-1}).

Materiais	Repelência		Retenção (%)	Penetração	
	%	Classe		%	Classe
1. Camuflado	56,07	-	43,93	0,00	3
2. Cru	58,46	-	41,04	0,50	3
3. Polar	67,14	-	32,43	0,44	3
4. Bege	90,34	2	9,62	0,04	3
5. Aluminizado	72,03	-	27,64	0,33	3
6. Verde	56,74	-	43,14	0,12	3
7. Cinza	59,62	-	40,32	0,06	3

Na formulação pura (500 gL^{-1}) os materiais hidrorrepelentes foram muito mais repelentes ao tiofanato metílico do que na formulação diluída. Os materiais cru e bege, com menor repelência, foram classificados como 2 e os demais como classe 3, com índice de repelência maior que 95% (Tabela 15). A penetração do produto nos sete materiais foi menor que 1% (classe 3).

Tabela 15. Porcentagens de repelência, retenção, penetração e classificação dos materiais hidrorrepelentes expostos a tiofanato metílico na formulação pura (500 gL^{-1}).

Materiais	Repelência		Retenção (%)	Penetração	
	%	Classe		%	Classe
1. Camuflado 1	95,56	3	4,44	0,00	3
2. Cru	92,39	2	7,61	0,00	3
3. Polar	96,77	3	3,22	0,01	3
4. Bege	93,87	2	6,13	0,00	3
5. Aluminizado	97,45	3	2,54	0,00	3
6. Verde	96,21	3	3,77	0,02	3
7. Cinza	95,67	3	4,33	0,00	3

Para variável retenção não correu diferença significativa tanto para os tecidos quanto para o fator concentração. Para o fator repelência e penetração observou-se que a interação entre os fatores estudados foi estatisticamente significativa, indicando que um fator influencia o outro (Tabela 16).

Para repelência verificou-se que o tecido bege teve maior repelência ao produto na concentração diluída, enquanto que o tecido cru repeliu mais na concentração pura. O tiofonato metílico na concentração pura foi mais repelido em todos os tecidos estudados do que na concentração diluída (Tabela 17).

Quanto a penetração, na concentração de diluída, os tecidos camuflado 1, polar, bege, verde e cinza não diferiram significativamente entre si. O camuflado 1, polar, verde e cinza também não diferiram, assim como, o cru e o aluminizado. Na concentração de pura, os tecidos cru, polar, bege, aluminizado verde e cinza não diferiram significativamente entre si. O tecido cru e bege também não diferiu, assim como o polar, aluminizado, verde e cinza. O camuflado 1 diferiu de todos os demais.

Na análise entre as concentrações, os tecidos camuflado 1, polar, verde e cinza não diferiram significativamente entre si nas duas concentrações para penetração. No tecido cru e aluminizado, a penetração foi maior na diluída do que na pura e para o tecido bege foi superior na pura.

Tabela 16. Análise de variância de repelência, retenção e penetração do fungicida tiofanato metílico nos tecidos submetidos ao teste pela norma F 2130 (ASTM, 2001), nas concentrações de pura (500 gL^{-1}) e diluída (500 mgL^{-1}).

	Repelência	Retenção ¹	Penetração ¹
Tecido	6661,71**	197,33**	0,26 ^{ns}
Concentração	2,01 ^{ns}	14,74**	0,91 ^{ns}
Tecido x Concentração	4,99**	1,74 ^{ns}	4,28**
C.V.	2,74	7,85	131,66

** e * Significativo pelo teste F, a 1% e 5 % respectivamente de probabilidade; ns não significativo.

¹ dados transformados – Log (x+0).

Tabela 17. Resultados médios referentes repelência, retenção e penetração do fungicida tiofanato metílico nos tecidos submetidos ao teste pela norma F 2130 (ASTM, 2001).

Tecido	Repelência		Penetração	
	500 mgL^{-1}	500 gL^{-1}	500 mgL^{-1}	500 gL^{-1}
1. Camuflado 1	3,85 Bb	5,66 Aba	0,00 Ba	0,54 ABa
2. Cru	3,81 Bb	5,82 Aa	0,97 Aa	0,15 Bb
3. Polar	3,88 Bb	5,63 Ba	0,79 ABa	0,67 ABa
4. Bege	4,07 Ab	5,66 Aba	0,16 Ab	1,17 Aa
5. Aluminizado	3,88 Bb	5,64 Ba	0,85 ABa	0,15 Bb
6. Verde	3,81 Bb	5,68 Aba	0,48 ABa	0,69 ABa
7. Cinza	3,83 Bb	5,72 Aba	0,30 ABa	0,62 ABa
Dms (concentração)	0,1161		0,6311	
Dms (tecido)	0,1758		0,9550	

*Letras maiúsculas comparam médias nas colunas e minúsculas nas linhas.

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Dms – diferença mínima significativa, nas linhas L; nas colunas C.

Todos os tecidos foram estatisticamente iguais para o fator retenção, exceto para o tecido bege que foi estatisticamente inferior, restando menos produto em relação aos outros demais tecidos (Tabela 18).

Tabela 18. Resultados médios referentes a retenção do fungicida tiofanato metílico nos tecidos submetidos ao teste pela norma F 2130 (ASTM, 2001).

Concentração	Retenção
500 gL ⁻¹	4,27a
500 mgL ⁻¹	3,54b
Tecido	
1. Camuflado 1	4,03a
2. Cru	4,13a
3. Polar	389a
4. Bege	3,33b
5. Aluminizado	3,95a
6. Verde	3,98a
7. Cinza	4,01a
Dms (concentração)	0,1026
Dms (tecido)	0,2906

5.1.2. Glifosato

Os oito materiais hidrorrepelentes, expostos as duas concentrações de glifosato (12 gL⁻¹ e 480 gL⁻¹), foram classificados como 3 para repelência (índice de repelência > 95%), e para penetração (índice de penetração < 1%) pela norma 16602 (ISO, 2007). A retenção do glifosato nos materiais foi entre 0,27 e 1,04% para a formulação diluída e entre 0 e 0,61% para a pura, o que caracteriza a baixa contaminação do material pelo glifosato (Tabelas 19 e 20).

Os resultados do glifosato diferiram dos obtidos com o tiofanato metílico, provavelmente em função do tipo de formulação, concentrado solúvel e suspensão concentrada, respectivamente.

RAHEEL (1988) avaliou a proteção de treze materiais porosos e não-porosos ao inseticida carbaryl e ao herbicida atrazine com a norma ASTM 2130 e, verificou que a proteção do Tyvek® e do material com 100% algodão com acabamento foi próxima de 100%. A mistura dos materiais com poliéster reduziu a proteção.

Tabela 19. Porcentagens de repelência, retenção, penetração e classificação dos materiais hidrorrepelentes expostos a glifosato na formulação diluída (12 gL^{-1}).

Materiais	Repelência		Retenção (%)	Penetração	
	%	Classe		%	Classe
1. Camuflado 1	99,03	3	0,95	0,02	3
2. Camuflado 2	99,25	3	0,64	0,11	3
3. Cru	98,29	3	1,04	0,67	3
4. Polar	98,82	3	0,97	0,22	3
5. Bege	98,93	3	1,04	0,03	3
6. Aluminizado	99,70	3	0,27	0,02	3
7. Verde	98,96	3	1,00	0,04	3
8. Cinza	99,61	3	0,37	0,02	3

Tabela 20. Porcentagens de repelência, retenção, penetração e classificação dos materiais hidrorrepelentes expostos a glifosato na formulação pura (480 gL^{-1}).

Materiais	Repelência		Retenção (%)	Penetração	
	%	Classe		%	Classe
1. Camuflado 1	100,00	3	0,00	0,00	3
2. Camuflado 2	99,76	3	0,24	0,00	3
3. Cru	99,84	3	0,16	0,01	3
4. Polar	99,80	3	0,20	0,00	3
5. Bege	99,72	3	0,28	0,00	3
6. Aluminizado	99,38	3	0,61	0,00	3
7. Verde	99,92	3	0,07	0,01	3
8. Cinza	99,92	3	0,08	0,00	3

Para a retenção do glifosato na concentração de 12 gL^{-1} os tecidos camuflado 1, camuflado 2, cru, polar, aluminizado e verde não diferiram significativamente. O camuflado 2, polar e cinza também foram semelhantes, assim como, o camuflado 2, bege e o cinza (Tabela 21).

Na concentração de 480 gL^{-1} os tecidos camuflado 2, cru, bege e aluminizado não diferiram significativamente entre si. Os tecidos cru, polar, bege, cinza também foram semelhantes na retenção do glifosato, assim como, o cru, o polar, o verde e cinza não diferiram entre si. O tecido camuflado 1 apresentou a menor média de retenção e diferiu significativamente dos demais tecidos (Tabela 22).

Na comparação entre as concentrações avaliadas ocorreu diferença significativa para todos tecidos na concentração pura, exceto para o camuflado 1 que exibiu maior retenção na concentração diluída.

Para a penetração, na concentração diluída, o tecido cru diferiu significativamente dos demais tecidos. Estes não apresentaram diferença significativa entre si. Na concentração pura, os tecidos camuflado 2, cru, polar, bege, aluminizado, verde e cinza não apresentaram diferença significativa, assim como, o camuflado 1, camuflado 2, cru, polar e o cinza.

Na análise entre as concentrações, os tecidos camuflado 1, camuflado 2, polar e cinza não diferiram significativamente entre si nas duas concentrações. No tecido cru a penetração foi maior na diluída e para os tecidos bege e verde ocorreram maior penetração na pura.

Tabela 21. Análise de variância de repelência, retenção e penetração do herbicida glifosato nos tecidos submetidos ao teste pela norma F 2130 (ASTM, 2001), nas formulações pura (480 gL⁻¹) e diluída (12 gL⁻¹).

	Repelência	Retenção	Penetração
Tecido	0,68 ^{ns}	16,42**	7,23**
Concentração	3508,43**	267,76**	9,72**
Tecido x Concentração	1,55 ^{ns}	25,18**	4,22**
C.V.	3,48	13,81	49,12

** * Significativo pelo teste F, a 1% e 5 % respectivamente de probabilidade; ns não significativo.

Tabela 22. Resultados médios referentes a repelência, retenção e penetração do herbicida glifosato nos tecidos submetidos ao teste pela norma F 2130 (ASTM, 2001).

Tecido	Retenção ¹		Penetração ¹	
	12 gL ⁻¹	480 gL ⁻¹	12 gL ⁻¹	480 gL ⁻¹
1. Camuflado 1	2,01 Aa	1,28 Db	0,43 Ba	0,65 Ba
2. Camuflado 2	1,65 ABCb	3,07 Aa	0,74 Ba	0,86 Aa
3. Cru	2,05 Ab	2,86 ABCa	1,68 Aa	1,06 ABb
4. Polar	1,97 ABb	2,93 ABCa	0,95 Ba	1,03 ABa
5. Bege	1,49 Cb	2,95 ABa	0,54 Bb	1,02 Aa
6. Aluminizado	1,99 Ab	3,02 Aa	0,59 Ba	0,94 Aa
7. Verde	2,05 Ab	2,51 Ca	0,66 Bb	1,38 Aa
8. Cinza	1,56 BCb	2,58 BCa	0,50 Ba	0,82 ABa
Dms (concentração)	0,4282		0,588	
Dms (tecido)	0,2751		0,3778	

*Letras maiúsculas comparam médias nas colunas e minúsculas nas linhas.

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Dms – diferença mínima significativa.

¹ dados transformados – Log (x+0).

Para a variável repelência não ocorreu diferença significativa para os tecidos, porém, na formulação pura a repelência foi significativamente superior a diluída (Tabela 23).

Tabela 23. Resultados médios referentes a retenção do herbicida glifosato nos tecidos submetidos ao teste pela norma F 2130 (ASTM, 2001).

Concentração	Repelência
12 gL⁻¹	5,66a
480 gL⁻¹	4,08b
Tecido	
1. Camuflado	4,87a
2. Camuflado	4,87a
3. Cru	4,88a
4. Polar	4,91b
5. Bege	4,90a
6. Aluminizado	4,87a
7. Verde	4,82a
8. Cinza	4,82a
Dms (concentração)	0,1649
Dms (tecido)	0,0530

5.2. Resistência à permeação (ASTM F 739, 1999 e ISO 16602, 2007)

5.2.1. Tiofanato metílico

Na formulação de 500 mgL⁻¹, todos os materiais impermeáveis foram classificados como 6, de acordo com a norma 16602 (ISO, 2007). O tychem SL e tychem QC foram praticamente impermeáveis, não atingindo o tempo normalizado (Tabela 24). Segundo LU & HEE (1998) o tempo de ruptura do methomyl foi em torno de 200 minutos para luvas de nitrila.

Tabela 24. Classificação de resistência à permeação do tiofanato metílico na formulação diluída (500 mgL^{-1}).

Materiais	Tempo Normalizado ($0,25 \mu\text{g.cm}^2$)	Tempo de Ruptura (minutos)	Tempo de Permeação ($150 \mu\text{g.cm}^2$)	Classe
1. PVC	-	240	-	6
2. Polipropileno Laminado	480	30	-	6
3. Aluminizado	480	240	-	6
4. Tyvek	360	120	-	6
5. Tychem SL	-	480	-	6
6. Tychem QC	-	480	-	6

Na formulação de 500 gL^{-1} apenas o material polipropileno laminado foi impermeável. Nos demais materiais o tempo normalizado e de ruptura foram atingidos (Tabela 25).

Tabela 25. Classificação de resistência à permeação do tiofanato metílico na formulação pura (500 gL^{-1}).

Materiais	Tempo Normalizado ($0,25 \mu\text{g.cm}^2$)	Tempo de Ruptura (minutos)	Tempo de Permeação Cumulada ($150 \mu\text{g.cm}^2$)	Classe
1. PVC	480	120	-	6
2. Polipropileno Laminado	-	-	-	6
3. Aluminizado	60	0	-	6
4. Tyvek	60	10	-	6
5. Tychem SL	10	10	-	6
6. Tychem QC	30	10	-	6

5.2.2. Glifosato

Todos os materiais estudados atingiram o tempo máximo de ruptura e apenas o tychem SL não atingiu o tempo normalizado. Os seis materiais foram classificados como 6 pela norma 16606 (ISO, 2007), exceto o tyvek que foi mais permeável que os demais, sendo classificado como 5 (Tabela 26).

Diferentemente dos dados obtidos neste trabalho, LEONAS et al. (1989) verificaram que o material mais permeável foi a cambraia 100% de algodão. A

maior proteção ao captan foi do Tyvek® revestido de polietileno e Tyvek® revestido de Saranex®. DAVIES et al. (1982) afirmaram ainda que materiais mais espessos são mais repelentes, porém em condições de clima quente, os materiais impermeáveis são muito desconfortáveis e, conseqüentemente, são rejeitados pelos trabalhadores, mesmo por aqueles que estão sob altas exposições.

LIN & HEE (1999) verificaram tempo de ruptura superior a 192 minutos para o herbicida Weeddone Brand LV4, na formulação de 83,5% de 2,4-D, para as luvas de proteção sol-vex nitrile, butil, silver shield e viton e entre 168 e 192 minutos na formulação 60,83% de 2,4-D.

Tabela 26. Classificação de resistência à permeação do glifosato na formulação diluída (12 gL^{-1}).

Materiais	Tempo Normalizado ($0,25 \mu\text{g.cm}^2$)	Tempo de Ruptura (minutos)	Tempo de Permeação Cumulada ($150 \mu\text{g.cm}^2$)	Classe
1. PVC	360	60	-	6
2. Polipropileno Laminado	0	0	-	6
3. Aluminizado	10	0	-	6
4. Tyvek	0	0	240	5
5. Tychem SL	-	0	-	6
6. Tychem QC	120	30	-	6

5.3. Avaliação da eficiência das vestimentas

5.3.1. Cultura de citros

Os desvios padrões das médias das exposições dérmicas potenciais (EDPs) e exposições dérmicas não controladas (EDNC) nas partes do corpo dos tratoristas dos dois conjuntos de vestimentas de proteção hidrorrepelentes, complementados com as luvas e botas impermeáveis, estão dentro dos limites aceitáveis.

Os EPIs controlaram mais de 95% da EDP dos tratoristas, exceto na condição de trabalho com o conjunto camuflado com 10 lavagens. Nesta condição de trabalho, os EPIs controlaram 94% da EDPs (Tabela 27).

Todos os conjuntos de EPIs controlaram mais que 90% (94 - 98,1%) a exposição dérmica dos tratoristas na aplicação com pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado em cultura de citros. Estes resultados corroboram aos encontrados por OLIVEIRA & MACHADO NETO (2004), onde o conjunto AZR® (hidrorrepelente) controlou 96,7% da exposição dérmica potencial com o pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado e 77,8% com o pulverizador de pistolas.

A exposição dérmica potencial (EDP) foi maior nos pés, seguida das pernas-frente a atrás, troncos-frente, braços, mãos, troncos-atrás, sendo as partes da cabeça+pescoço e face as menos atingidas durante as pulverizações (Tabela 27).

Tabela 27. Exposições dérmicas médias (mL/dia), desvios padrões e eficiência dos equipamentos de proteção individual (C = camuflado e B = bege), com os respectivos números de lavagens, no controle da exposição dérmica (% Controle em relação à EDP) na condição de trabalho de tratorista em aplicações de agrotóxicos com o pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado.

Vestimentas + Lavagens	Partes do corpo									Total	% CONT
	Cab + Pesc	Face (máscara)	Mão	Braço	Tronco frente	Tronco atrás	Perna frente	Perna Atrás	Pés (botas)		
Camuflado 0	2,5 ±0,7	6,5 ±3,6	3,3 ±0,8	7,4 ± 1,8	4,8 ± 1,0	4,7 ± 1,7	8,2 ± 3,4	7,5 ±1,3	2,7 ±1,5	47,5 ±9,8	97,4
Camuflado 5	1,6 ±0,4	6,8 ±2,9	2,6 ±1,1	4,5 ± 0,8	3,1 ± 0,6	3,2 ± 1,2	5,8 ±2,2	5,2 ±1,2	2,6 ±0,9	35,3 ± 7,0	98,1
Camuflado 10	6,2 ±6,4	23,4 ±11,3	2,9 ± 0,5	20,5 ± 11,7	6,0 ± 4,7	14,9 ± 12,6	21,9 ± 15,6	5,7 ± 1,2	8,9 ± 3,6	110,4 ± 52,1	94,0
Camuflado 20	3,9 ± 4,7	15,2 ± 4,7	2,7 ± 0,4	14,5 ± 5,8	5,9 ± 6,7	7,0 ± 6,7	13,8 ± 6,0	6,2 ± 2,1	5,1 ± 2,1	74,3 ± 29,2	96,0
Camuflado 30	2,3 ± 0,6	13,9 ± 5,7	4,3 ± 1,8	8,1 ± 2,6	3,9 ± 0,8	3,4 ± 0,8	7,1 ± 2,0	6,5 ± 2,0	3,5 ± 0,9	52,8 ± 6,3	97,1
Bege 0	3,6 ± 1,5	23,5 ± 6,9	4,3 ± 1,7	11,6 ± 4,5	5,6 ± 1,5	5,6 ± 1,7	11,2 ± 3,3	7,2 ± 2,2	6,9 ± 1,2	79,5 ± 18,6	95,7
Bege 5	4,8 ± 2,4	33,3 ± 8,4	4,3 ± 1,5	9,7 ± 5,4	5,5 ± 3,3	3,7 ± 1,0	8,8 ± 2,6	5,7 ± 1,8	6,9 ± 1,8	82,7 ± 17,8	95,5

Bege 10	2,6 ± 1,0	22,8 ± 8,0	3,7 ± 0,8	6,2 ± 3,0	3,6 ± 1,2	3,6 ± 0,9	6,8 ± 2,1	6,1 ± 1,8	4,9 ± 1,6	60,3 ± 15,5	96,7
Bege 20	2,1 ± 0,8	15,7 ± 6,6	3,4 ± 1,5	5,3 ± 1,7	3,6 ± 1,7	3,4 ± 1,4	6,1 ± 1,7	7,3 ± 1,8	5,2 ± 1,8	52,1 ± 13,3	97,2
Bege 30	1,8 ± 0,4	6,1 ± 2,5	5,7 ± 2,7	4,5 ± 1,0	4,1 ± 1,1	3,1 ± 0,6	6,4 ± 1,6	6,5 ± 1,5	1,9 ± 0,6	40,1 ± 7,5	97,8
EDP	71,5 ± 13,7	32,0 ± 8,4	147,2 ± 21,7	178,8 ± 29,7	183,5 ± 40,5	73,0 ± 13,9	349,0 ± 42,5	261,9 ± 69,1	549,0 ± 84,5	1845,9 ± 239,2	

Os resultados das exposições dérmicas potenciais (EDPs) e não controladas (EDNC) nas partes do corpo dos tratoristas protegidas apenas pelos dois conjuntos de proteção hidrorrepelentes foram semelhantes aos observados na Tabela 26.

Em todos os conjuntos a penetração foi menor que 5%, exceto o conjunto camuflado com 10 lavagens que foi de 6,7% (Tabela 28).

A porcentagem de controle foi maior que 90% em todas as partes, nos dois conjuntos de vestimentas, em todas as lavagens, exceto no camuflado 10 nos braços e no tronco-atrás.

Os efeitos do número e método de lavagens e da utilização de sabão na água da lavagem na permeabilidade de materiais ao inseticida organofosforado methamidophos foram avaliados por OLIVEIRA & MACHADO NETO (2005). A maior permeabilidade ocorreu no material AZR lavado 30 vezes com sabão. Provavelmente, o sabão acelerou o processo de redução da hidrorrepelência do material AZR. Para o material jeans lavado 10 vezes, a lavagem sem sabão proporcionou maior permeabilidade, inversamente ao que ocorreu com o material AZR. O método de lavagem manual aumentou a permeabilidade em ambos os materiais ao methamidophos.

Tabela 28. Exposições dérmicas médias (mL/dia) nas partes do corpo e total e eficiência dos dois conjuntos de vestimentas de proteção individual hidrorrepelentes, com os respectivos números de lavagens, no controle da exposição dérmica (% Controle em relação à EDP) na condição de trabalho de tratorista em aplicações de agrotóxicos com o pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado.

Vestimentas	Partes do Corpo						Total	% Pene- tração
	Cab + Pesc	Braços	Tronco frente	Tronco Atrás	Pernas Frente	Pernas Atrás		
Camuflado- 0	2,5	7,4	4,8	4,7	8,2	7,5	35,1	
% Controle	96,5	95,9	97,4	93,5	97,6	97,2	96,9	3,1
Camuflado- 5	1,6	4,5	3,1	3,2	5,8	5,2	23,4	
% Controle	97,7	97,5	98,3	95,7	98,3	98,0	97,9	2,1
Camuflado- 10	6,2	20,5	6,0	14,9	21,9	5,7	75,3	
% Controle	91,3	88,5	96,8	79,5	93,7	97,8	93,3	6,7
Camuflado-20	3,9	15,2	5,9	7,0	12,8	6,2	51,0	
% Controle	94,6	91,5	96,8	90,4	96,3	97,6	95,4	4,6
Camuflado- 30	2,3	8,1	3,9	3,4	7,1	6,5	31,1	
% Controle	96,8	95,5	97,9	95,4	98,0	97,5	97,2	2,8
Bege - 0	3,6	11,6	5,6	5,6	11,2	7,2	44,9	
% Controle	95,0	93,5	96,9	92,3	96,8	97,2	96,0	4,0
Bege – 5	4,8	9,7	5,5	3,7	8,8	5,7	38,2	
% Controle	93,3	94,6	97,0	94,9	97,5	97,8	96,6	3,4
Bege – 10	2,6	6,2	3,6	3,6	6,8	6,1	28,9	
% Controle	96,4	96,5	98,1	95,0	98,0	97,7	97,4	2,6
Bege – 20	2,1	5,3	3,6	3,4	6,1	7,3	27,8	
% Controle	97,1	97,0	98,0	95,3	98,3	97,2	97,5	2,5
Bege – 30	1,8	4,5	4,1	3,1	6,4	6,5	26,4	
% Controle	97,5	97,5	97,8	95,8	98,2	97,5	97,6	2,4
EDP	71,5	178,8	183,5	73,0	349,0	261,9	1117,6	
% TOTAL	6,4	16,0	16,4	6,5	31,2	23,4	100,0	

As exposições dérmicas potenciais (EPDs) proporcionadas aos tratoristas com complementação de luvas e botas impermeáveis foram inseguras ($MS < 1$) em 28 das 32 aplicações de agrotóxicos e quatro foram seguras ($MS \geq 1$). As quatro condições de trabalho seguras foram com os agrotóxicos azoxystrobin, trifloxystrobin, ethofenprox e hexythiazox. A segurança destes quatro produtos,

mesmo sem os EPIs, deve-se às baixas toxicidades, características dos grupos químicos e respectivas dosagens nas caldas de pulverização.

As condições foram inseguras ($MS < 1$) em todas as condições de estudo nas aplicações de tiabendazole, benzimidazol, mancozeb, azocyclotin, cyhexatin, docofol, chlorpyrifos, dimetoato, methidathion, buprofezin e difenoconazole. A condição insegura das aplicações destes agrotóxicos, com ou sem EPIs, é devida às altas toxicidades e às respectivas dosagens dos produtos nas caldas.

TÁCIO et al. (2008) classificaram como seguras as pulverizações de três dos 17 agrotóxicos avaliados sem proteção individual e sete com o uso das vestimentas de proteção individual, as demais foram classificadas como inseguras.

No presente estudo as aplicações de carbendazin, tebufenozide, diflubenzuron, flufenoxuron, pyriprozyfen, carbosulfan, tiacloprid, beta-cyfluthrin, bifenthrin, deltamethrin, gama-cyhalothrin, propargite e tebuconazole foram classificadas como inseguras sem o uso dos EPIs ($MS < 1$) que se tornaram seguras ($MS \geq 1$) com o uso, independentemente do tipo de material e do número de lavagens, com os agrotóxicos:.

As condições de trabalho foram seguras nas aplicações dos agrotóxicos tiofanato metílico e dinocap com a vestimenta camuflada sem uso e após 5 e 30 lavagens e inseguras com 10 e 20 lavagens (Tabela 29). Com o conjunto de vestimentas bege foram seguras as aplicações destes dois agrotóxicos após 10, 20 e 30 lavagens e inseguras com as mesmas vestimentas sem uso e com 5 lavagens (Tabela 30).

As aplicações dos agrotóxicos imazalil e fenbutatin oxide foram seguras com o uso das vestimentas de proteção, exceto com o conjunto camuflado 1 após 10 lavagens e bege, após 5 lavagens. Os EPIs tornaram seguras as aplicações do abamectin, exceto com o uso do conjunto camuflado 1 com 10 lavagens.

Estas diferenças devem-se aos níveis de controle variável das exposições dérmicas pelas vestimentas após os diferentes números de lavagens do material camuflado (Tabela 29) e do bege (Tabela 30).

Tabela 29. Valores de margem de segurança para o conjunto camuflado (C) calculados com as maiores dosagens de 32 agrotóxicos registrados para a cultura de citros e recomendados pelo FUNDECITRUS (2008).

Ingrediente Ativo	Grupo Químico	EDP	*C - 0	*C - 5	*C - 10	*C - 20	*C - 30
1 – Abamectin	Avermectina	0,06	2,23	3,00	0,96	1,43	2,01
2- Carbendazin	Benzimidazol	0,09	3,35	4,50	1,44	2,14	3,01
3 – Tiabendazole	Benzimidazol	0,01	0,39	0,52	0,17	0,25	0,35
4 – Thiophanate-methyl	Benzimidazol	0,03	1,34	1,80	0,58	0,86	1,20
5 – Tebufenozide	Benzohidrazida	0,12	4,82	6,48	2,08	3,08	4,34
6 – Diflubenzuron	Benzoiluréia	0,14	5,36	7,20	2,31	3,42	4,82
7 – Flufenoxuron	Benzoiluréia	0,17	6,69	9,01	2,88	4,28	6,02
8 – Dinocap	Dinitrofenol	0,03	1,34	1,80	0,58	0,86	1,20
9 – Mancozeb	Ditiocarbamato	0,00	0,18	0,24	0,08	0,11	0,16
10 – Azoxystrobin	Estrobilurina	2,15	83,68	112,57	36,02	53,50	75,28
11 – Trifloxystrobin	Estrobilurina	1,72	66,94	90,06	28,82	42,80	60,22
12 – Ethofenprox	Éter Difenílico	42,75	660,15	2233,47	714,72	1061,49	1493,56
13 – Pyriproxyfen	Éter Piridil-oxipropílico	0,32	12,50	16,81	5,38	7,99	11,24
14 – Imazalil	Imidazol	0,04	1,67	2,25	0,72	1,07	1,51
15 – Carbosulfan	Metilcarbamato	0,07	2,68	3,60	1,15	1,71	2,41
16 – Tiacloprid	Neonicotinóide	0,41	16,07	21,61	6,92	10,27	14,45
17 – Azocyclotin	Organicoestânico	0,02	0,67	0,90	0,29	0,43	0,60
18 – Cyhexatin	Organicoestânico	0,01	0,27	0,36	0,12	0,17	0,24
19 – Fenbutatin oxide	Organicoestânico	0,04	1,67	2,25	0,72	1,07	1,51
20 – Dicofol	Organoclorado	0,00	0,08	0,11	0,03	0,05	0,07
21 – Chlorpyrifos	Organofosforado	0,00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02
22 – Dimetoato	Organofosforado	0,00	0,05	0,07	0,02	0,03	0,05
23 – Methidathion	Organofosforado	0,00	0,07	0,09	0,03	0,04	0,06
24 – Beta-cyfluthrin	Piretróide	0,21	8,03	10,81	3,46	5,14	7,23
25 – Bifenthrin	Piretróide	0,17	6,69	9,01	2,88	4,28	6,02
26 – Deltamethrin	Piretróide	0,07	2,68	3,60	1,15	1,71	2,41
27 – Gama-cyhalothrin	Piretróide	0,43	16,74	22,51	7,20	10,70	15,06
28 – Propargite	Sulfito de Alquila-fenoxiciclohexil	0,07	2,68	3,60	1,15	1,71	2,41
29 – Buprofezin	Tiadiazinona	0,01	0,56	0,75	0,24	0,36	0,50
30 – Hexythiazox	Tiazolidinacarboxi-damida	3,45	133,88	180,12	57,64	85,60	120,45
31 – Difenoconazole	Triazol	0,02	0,67	0,90	0,29	0,43	0,60
32 – Tebuconazole	Triazol	0,07	2,68	3,60	1,15	1,71	2,41

EDP = Exposição Dérmica Potencial

*Conjunto camuflado e respectivos números de lavagens

Tabela 30. Valores de margem de segurança para o material bege (B) calculados com as maiores dosagens de 32 agrotóxicos registrados para a cultura de citros e recomendados pelo FUNDECITRUS (2008).

Ingrediente Ativo	Grupo Químico	EDP	B - 0	B - 5	B - 10	B - 20	B - 30
1 – Abamectin	Avermectina	0,06	1,33	1,28	1,76	2,04	2,64
2- Carbendazin	Benzimidazol	0,09	2,00	1,92	2,64	3,05	3,96
3 – Tiabendazole	Benzimidazol	0,01	0,23	0,22	0,31	0,36	0,46
4 – Thiophanate-methyl	Benzimidazol	0,03	0,80	0,77	1,06	1,22	1,59
5 – Tebufenozide	Benzohidrazida	0,12	2,88	2,77	3,80	4,40	5,71
6 – Diflubenzuron	Benzoiluréia	0,14	3,20	3,08	4,22	4,89	6,34
7 – Flufenoxuron	Benzoiluréia	0,17	4,00	3,85	5,28	6,11	7,93
8 – Dinocap	Dinitrofenol	0,03	0,80	0,77	1,06	1,22	1,59
9 – Mancozeb	Ditiocarbamato	0,00	0,11	0,10	0,14	0,16	0,21
10 – Azoxystrobin	Estrobilurina	2,15	50,00	48,12	65,96	76,36	99,10
11 – Trifloxystrobin	Estrobilurina	1,72	40,00	38,49	52,77	61,09	79,28
12 – Ethofenprox	Éter Difenílico	42,75	992,04	954,65	1308,71	1514,92	1966,19
13 – Pyriproxyfen	Éter Piridil-oxipropílico	0,32	7,47	7,19	9,85	11,40	14,80
14 – Imazalil	Imidazol	0,04	1,00	0,96	1,32	1,53	1,98
15 –Carbosulfan	Metilcarbamato	0,07	1,60	1,54	2,11	2,44	3,17
16 – Tiacloprid	Neonicotinóide	0,41	9,60	9,24	12,66	14,66	19,03
17 – Azocyclotin	Organicoestânico	0,02	0,40	0,38	0,53	0,61	0,79
18 – Cyhexatin	Organicoestânico	0,01	0,16	0,15	0,21	0,24	0,32
19 – Fenbutatin oxide	Organicoestânico	0,04	1,00	0,96	1,32	1,53	1,98
20 – Dicofol	Organoclorado	0,00	0,05	0,05	0,06	0,07	0,10
21 – Chlorpyrifos	Organofosforado	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
22 – Dimetoato	Organofosforado	0,00	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06
23 – Methidathion	Organofosforado	0,00	0,04	0,04	0,05	0,06	0,08
24 – Beta-cyfluthrin	Piretróide	0,21	4,80	4,62	6,33	7,33	9,51
25 – Bifenthrin	Piretróide	0,17	4,00	3,85	5,28	6,11	7,93
26 – Deltamethrin	Piretróide	0,07	1,60	1,54	2,11	2,44	3,17
27 – Gama-cyhalothrin	Piretróide	0,43	10,00	9,62	13,19	15,27	19,82
28 – Propargite	Sulfito de Alquila-fenoxyciclohexil	0,07	1,60	1,54	2,11	2,44	3,17
29 – Buprofezin	Tiadiazinona	0,01	0,33	0,32	0,44	0,51	0,66
30 – Hexythiazox	Tiazolidinacarboxi-damida	3,45	80,00	76,99	105,54	122,17	158,56
31 – Difenconazole	Triazol	0,02	0,40	0,38	0,53	0,61	0,79
32 – Tebuconazole	Triazol	0,07	1,60	1,54	2,11	2,44	3,17

EDP = Exposição Dérmica Potencial

*Conjunto bege e respectivos números de lavagens

5.3.2. Cultura de cana-de-açúcar

Os desvios padrões das médias das exposições dérmicas potenciais (EDPs) e não controladas (EDNC) nas partes do corpo dos aplicadores dos dois conjuntos de proteção hidrorrepelentes, complementados com as luvas e botas impermeáveis, estão dentro dos limites aceitáveis (Tabela 31).

Os EPIs, complementados com luvas e botas impermeáveis, controlaram entre 59,5 e 86,3% da EDP dos aplicadores. Diferentemente do que ocorreu na exposição na cultura de citros, as maiores exposições dérmicas foram nas pernas (frente e atrás) e nos pés, 626,4 a 1006,3 mL. Nas demais partes a exposição dérmica potencial foi relativamente baixa. Esta diferença em relação a cultura de citros ocorre em função das formas de aplicação, tratorizado e costal manual.

Na cultura de cana-de-açúcar, MOMESSO & MACHADO NETO (2003) verificaram que o conjunto de proteção individual AZR® reduziu, entre 49,2 e 85,2%, a exposição dérmica potencial do tratorista aplicando herbicida com um pulverizador de barras montado em trator.

CRISTÓFORO & MACHADO NETO (2007), nas culturas de soja e amendoim verificaram que um conjunto de equipamento de proteção individual hidrorrepelente controlou 76,5% a exposição dérmica do tratorista na aplicação de herbicidas em pré-plantio e em 50,9% com um pulverizador de barra montado em trator. Nas pulverizações de inseticidas, aos 30 e 90 dias após a semeadura da soja, a eficiência do conjunto de EPIs foi de 75,3 e 86,3%, respectivamente. Na cultura do amendoim, a eficiência foi de 83,3% na aplicação realizada aos 15 dias após a semeadura, 66,1%, aos 60, e 77,4%, aos 80 dias.

Tabela 31. Exposições dérmicas médias (mL/dia), desvios padrões e eficiência dos equipamentos de proteção individual no controle da exposição dérmica (% Controle em relação à EDP) na condição de trabalho de aplicador de herbicida com o pulverizador costal manual.

Vestimentas + Lavagens	Partes do Corpo										% CONT
	Cab + Pesc	Face	Mão	Braço	Tronco frente	Tronco atrás	Perna frente	Perna Atrás	Pés	Total	
Camulfado 0	3,5 ± 1,3	37,6 ± 13,6	3,1 ± 0,4	10,4 ± 3,9	6,9 ± 3,3	9,0 ± 4,1	13,5 ± 9,2	11,9 ± 5,2	550,7 ± 189,1	646,6 ± 220,3	65,7
Camulfado 5	2,9 ± 1,4	2,6 ± 0,9	2,6 ± 1,0	6,9 ± 2,2	5,7 ± 1,4	8,5 ± 4,6	11,3 ± 6,2	9,7 ± 2,4	608,9 ± 207,2	659,0 ± 214,3	65,0

Camulfado 10	1,3 ± 1,0	0,9 ± 0,8	1,3 ± 1,0	3,9 ± 2,7	2,7 ± 2,0	5,6 ± 3,3	5,4 ± 3,6	4,8 ± 3,6	388,1 ± 252,2	413,9 ± 268,4	78,0
Camulfado 20	1,3 ± 0,8	0,8 ± 0,3	1,1 ± 0,8	3,1 ± 1,3	2,1 ± 1,0	3,6 ± 2,3	6,5 ± 3,7	3,4 ± 1,3	236,8 ± 133,3	258,7 ± 143,6	86,3
Camulfado 30	1,9 ± 0,8	1,8 ± 0,9	2,1 ± 0,6	5,3 ± 1,5	3,7 ± 1,6	9,3 ± 6,6	7,1 ± 2,5	10,4 ± 4,7	440,2 ± 135,6	482,0 ± 146,7	74,4
Bege 0	2,0 ± 0,3	1,3 ± 0,4	1,8 ± 0,5	7,5 ± 1,0	3,2 ± 0,4	4,3 ± 1,0	5,7 ± 0,9	9,5 ± 2,1	726,9 ± 69,9	762,2 ± 62,3	59,5
Bege 5	2,1 ± 0,3	1,4 ± 0,5	2,5 ± 0,5	7,5 ± 1,3	3,5 ± 0,8	6,9 ± 3,0	6,3 ± 1,4	9,5 ± 2,6	384,3 ± 66,9	424,0 ± 71,0	77,5
Bege 10	2,4 ± 0,4	2,8 ± 1,8	3,3 ± 0,9	8,9 ± 2,1	2,2 ± 0,7	5,7 ± 2,6	1,4 ± 1,7	1,3 ± 2,3	358,0 ± 64,7	386,1 ± 66,6	79,5
Bege 20	1,1 ± 0,3	1,2 ± 0,6	1,4 ± 0,7	3,8 ± 0,6	2,1 ± 0,3	8,3 ± 4,9	4,1 ± 1,9	11,6 ± 6,2	370,6 ± 50,7	404,3 ± 54,1	78,5
Bege 30	2,2 ± 0,2	2,2 ± 1,1	3,8 ± 2,4	8,7 ± 3,1	4,3 ± 0,6	9,7 ± 2,7	11,4 ± 7,9	9,4 ± 3,6	638,6 ± 50,6	690,5 ± 54,5	63,4
EDP	4,5	2,6	12,7	18,7	8,9	11,6	626,4	191,9	1006,2	1883,6	

Os resultados das exposições dérmicas potenciais (EDPs) e não controladas (EDNC) nas partes do corpo dos tratoristas protegidas apenas pelos dois conjuntos de proteção hidrorrepelentes, sem complementação, foram diferentes dos observados na cultura de citros, sendo altas apenas nas pernas-frente (Tabela 28).

A porcentagem de controle foi semelhante a observada na Tabela 28. No conjunto camuflado com 5 lavagens a penetração foi de 5,2%; 5,3% no bege com 30 lavagens e 6,4% no camuflado sem uso. Nos demais conjuntos a penetração foi menor que 5%. Não ocorreu uma uniformidade de porcentagem de controle em relação a parte do corpo e número de lavagens(Tabela 32).

Tabela 32. Exposições dérmicas médias (mL/dia) nas partes do corpo e total e eficiência dos dois conjuntos de vestimentas de proteção individual hidrorrepelentes no controle da exposição dérmica (% Controle em relação à EDP) na condição de aplicador de herbicidas com o pulverizador costal manual.

Vestimentas	Cab + Pesc	Braços	Tronco-frente	Tronco-atrás	Pernas-frente	Pernas-atrás	Total	% Penetração
Camuflado – 0	3,5	10,4	6,9	9,0	13,5	11,9	55,3	
%Controle	22,2	44,4	22,5	22,4	97,8	93,8	93,6	6,4
Camuflado – 5	2,9	6,9	5,7	8,5	11,3	9,7	44,9	
%Controle	35,6	63,1	36,0	26,7	98,2	94,9	94,8	5,2
Camuflado – 10	1,3	3,9	2,7	5,6	5,4	4,8	23,6	
%Controle	71,1	79,1	69,7	51,7	99,1	97,5	97,3	2,7
Camuflado – 20	1,3	3,1	2,1	3,6	6,5	3,4	20,0	
%Controle	71,1	83,4	76,4	69,0	99,0	98,2	97,7	2,3
Camuflado – 30	1,9	5,3	3,7	9,3	7,1	10,4	37,9	
%Controle	57,8	71,7	58,4	19,8	98,9	94,6	95,6	4,4
Bege – 0	2,0	7,5	3,2	4,3	5,7	9,5	32,3	
%Controle	55,6	59,9	64,0	62,9	99,1	95,0	96,3	3,7
Bege – 5	2,1	7,5	3,5	6,9	6,3	9,5	35,8	
%Controle	53,3	59,9	60,7	40,5	99,0	95,0	95,8	4,2
Bege – 10	2,4	8,9	2,2	5,7	1,4	1,3	21,9	
%Controle	46,7	52,4	75,3	50,9	99,8	99,3	97,5	2,5
Bege – 20	1,1	3,8	2,1	8,3	4,1	11,6	31,3	
%Controle	75,6	79,7	76,4	28,4	99,3	94,0	96,4	3,6
Bege – 30	2,2	8,7	4,3	9,7	11,4	9,4	45,8	
%Controle	51,1	53,5	51,7	16,4	98,2	95,1	94,7	5,3
EDP	4,5	18,7	8,9	11,6	626,4	191,9	862,1	
% TOTAL	0,5	2,2	1,0	1,3	72,7	22,3	100	

As exposições dérmicas potenciais (EPDs) proporcionadas aos aplicadores com pulverizador costal manual foram inseguras ($MS < 1$) em todas as aplicações dos herbicidas (glicina substituída, uréia, triazinona e organoarsênico). Mesmo com o uso dos EPIs, as aplicações destes produtos foram inseguras. A condição insegura das aplicações destes agrotóxicos, com ou sem EPIs, é devida às altas dosagens dos produtos nas caldas (Tabelas 33 e 34).

MACHADO NETO & MACHADO (2007) classificaram as condições de

trabalho, na cultura de cana-de-açúcar, com os pulverizadores costal manual, costal pressurizado e Pulmipur manual. As duas atividades com o Pulmipur proporcionaram as maiores exposições dérmicas e foram inseguras sem o uso de EPIs e seguras com estes. Por outro lado, as atividades com pulverizador costal manual ou pressurizado foram seguras com ou sem os EPIs.

Tabela 33. Valores de margem de segurança para o material camuflado (C) calculados com as maiores dosagens de 5 herbicidas registrados e recomendados para a cultura de cana-de-açúcar pelo AGROFIT (2008).

Ingrediente Ativo	Grupo Químico	EDP	C 0	C 5	C 10	C 20	C 30
1 – Direct WG	Glicina substituída	0,02	0,07	0,07	0,11	0,17	0,09
2 – Hexaron	Uréia	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
3 – Hexaron	Triazinona	0,06	0,25	0,24	0,39	0,62	0,33
4 – MSMA 720	Organoarsênico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5 – Roundup Transorb	Glicina substituída	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01

EDP = Exposição Dérmica Potencial

*Conjunto bege e respectivos números de lavagens

Tabela 34. Valores de margem de segurança para o material bege (B) calculados com as maiores dosagens de 5 herbicidas registrados e recomendados para a cultura de cana-de-açúcar pelo AGROFIT (2008).

Ingrediente Ativo	Grupo Químico	EDP	B 0	B 5	B 10	B 20	B 30
1 – Direct WG	Glicina substituída	0,02	0,06	0,10	0,11	0,11	0,06
2 – Hexaron	Uréia	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
3 – Hexaron	Triazinona	0,06	0,21	0,38	0,42	0,40	0,23
4 – MSMA 720	Organoarsênico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5 – Roundup Transorb	Glicina substituída	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00

EDP = Exposição Dérmica Potencial

*Conjunto bege e respectivos números de lavagens

6. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos pode-se concluir que:

Os materiais hidrorrepelentes sem uso são mais repelentes ao tiofanato metílico na formulação pura do que na diluída. Dos sete materiais avaliados, apenas um foi classificado na formulação diluída, os demais ao atingiram a repelência mínima de 80%. Os oito materiais hidrorrepelentes sem uso repeliram mais de 95 % do glifosato nas concentrações diluída e pura, sendo classificados como 3.

Todos os materiais impermeáveis sem uso atingiram o tempo de ruptura, mas com valores abaixo de $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ e foram classificados como 6 na formulação diluída. Na formulação pura o melhor material foi o polipropileno laminado que não atingiu o tempo de ruptura.

Para permeação, na formulação diluída de glifosato, o material tyvek atingiu aos 240 minutos de avaliação os $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, obtendo classificação 5. Os demais materiais foram classificados como 6.

Os dois conjuntos de vestimentas hidrorrepelentes, complementados com luvas e botas impermeáveis, sem uso e com 5, 10, 20 e 30 lavagens, controlaram mais de 90% da exposição dérmica dos tratoristas na aplicação de agrotóxicos com o pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado na cultura de citros, e controlaram menos de 90% na aplicação com pulverizador costal manual na cultura de cana-de-açúcar.

A maioria dos conjuntos, na aplicação com pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado na cultura de citros, foram classificados como 2 para penetração e 3 para repelência. A utilização das vestimentas aumentou a margem de segurança das condições de aplicação.

Na aplicação com pulverizador costal manual, na cultura de cana-de-açúcar, os conjuntos foram classificados como 2 para penetração. Quanto a repelência, somente o conjunto camuflado com 20 lavagens foi classificado como 1. Os demais conjuntos não atingiram a repelência mínima. Mesmo com a

utilização dos conjuntos de proteção hidrorrepelentes a margem de segurança das condições de aplicação permaneceu insegura.

7. REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M. P.; DUAD, J.; HONG, K. S.; YEW, C. H. Improved method for the determination of glyphosate in water. **Journal of Chromatography A**, New York, v. 697, n. 1, p. 363-369, 1995.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 475 de 19 de março de 2002. Guia para validação de métodos analíticos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 02 jun. 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2002/475_02re.htm> Acesso em: 15 ago. 2007.

ASTM American Society for Testing and Materials. **F 739**: standard test method for resistance of protective clothing materials to permeation by liquids or gases under conditions of continuous contact. West Conshohocken, 1999, p. 11.

ASTM American Society for Testing and Materials. **F 2130**: standard test method for measuring repellency, retention, and penetration of liquid pesticide formulation through protective clothing materials. West Conshohocken, 2001, p. 4.

ASTM American Society for Testing and Materials. **F 1359**: standard test method for liquid penetration resistance of protective clothing or protective ensembles under a shower spray while on a mannequin. West Conshohocken, 2004.

LE BOT, B.; COLLIAUX, K.; PELLE, D.; BRIENS, C.; SEUX, R.; CLÉMENT, M. Optimization and Performance Evaluation of the Analysis of Glyphosate and AMPA in Water by HPLC with Fluorescence Detection. **Chromatographia**, v. 56, n. 3/4, p. 161-164, 2002.

BRASIL, Ministério do Trabalho e do Emprego. **NR – 31**: norma regulamentadora de segurança e saúde no trabalho na agricultura, pecuária, silvicultura, exploração florestal e aquicultura. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 04 de março de 2005, Seção, p. 31.

BRASIL. Ministério do Trabalho e do Emprego. **NR – 6**: equipamentos de proteção individual – EPI. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 de dezembro de 2006. Seção 1, p. 195.

BROUWER, D. H.; BROUWER, R.; DE VREEDE, J. A. F.; DE MIK, G.; VAN HEMMEN, J. J. **Respiratory exposure to field-strength dusts in greenhouses during application and after re-entry**. TNO Health Research - Annual report, p. 183-184, 1990.

CRISTÓFORO, A. B.; MACHADO NETO, J. G. Segurança das condições de trabalho de tratorista em aplicações de herbicida em soja e amendoim e eficiência de equipamentos de proteção individual. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Jaboticabal, SP, v. 27, n. esp., p. 1-9, 2007.

DAVIES, J. E.; ENOS, H. F.; BARQUET, A.; MORGADE, C.; PETERS, L. J.; DANAUSKAS, J. X.; FREED, V. H. Protective clothing studies in the field: an alternative to reentry. In: PLIMMER, J.R. (Ed.) **Pesticides residues and exposure**. Washington: American Chemical Society, 1982, p.169-182.

DEDEK, W. Solubility factors affecting pesticide penetration through skin and protective clothing. In: TORDOIR, W.F., VAN HEEMSTRA-LEQUIM, E.A.H. **Field worker exposure during pesticide application**. Amsterdam: Elsevier, 1980, p. 47-50.

FELDMAN, R.S.; MAIBACH, H.I. Percutaneous penetration of some pesticides and herbicides in man. **Toxicology and Applied Pharmacology**, New York, v.28, n. 1, p.126-132, 1974.

FUNDECITRUS. **Grade de inseticidas, acaricidas, fungicidas e herbicidas da produção integrada dos citros (PIC). Lista de defensivos agrícolas**, Araraquara, 01 set. 2008. Disponível em: <[http:// prototipo.techs.com.br/PortalFundecitrus/ImageBank/FCKEditor/file/pdf/Grade%20de%20defensivos.pdf](http://prototipo.techs.com.br/PortalFundecitrus/ImageBank/FCKEditor/file/pdf/Grade%20de%20defensivos.pdf)>. Acesso em: 2008.

GUO, Z-X; CAI, Q.; YANG, Z. Determination of glyphosate and phosphate in water by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry detection. **Journal of Chromatography A**, New York, v. 1100, n. 2, p. 160-167, 2005.

ISO International Organization for Standardization. **16602**: protective clothing for protection against chemicals - classification, labelling and performance requirements. Geneva, 2007, 38p.

ISO International Organization for Standardization. **6530**: protective clothing - protection against liquid chemicals – determination of resistance of materials to penetration by liquids. Geneva, 2005, 18p.

ISO International Organization for Standardization. **6529**: Protective clothing - protection against chemicals - determination of resistance of protective clothing materials to permeation by liquids and gases. Geneva, 2001, 21p.

ISO International Organization for Standardization. **6330**: textiles — Domestic washing and drying procedures for textile testing. Geneva, 2000, 13p.

JAIN, R.; RAHEEL, M. Barrier efficacy of woven and nonwoven fabrics used for protective clothing: predictive models. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.71, n. 3, p. 437-446, 2003.

JENSEN, J. K. The assumptions used for exposure assessments. In: SIEWIERSKI, M. (Ed.). **Determination and assessment of pesticide exposure**, New York: Elsevier, 1984, p. 147-152.

LEE, S.; OBENDORF, S. K. A statistical model to predict pesticide penetration through nonwoven chemical protective fabrics. **Textile Research Journal**, New York, v. 71, n. 11, p. 1000-1009, 2001.

LEONAS, K. K. The mechanism of pesticide transmission through apparel fabrics: a comparison of drop and spray exposure methodologies. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 20, n. 3, p. 427-431, 1991.

LEONAS, K. K.; EASTER, E. P.; DE-JONGE, J. Effect of fabric characteristics on pesticide penetration through selected apparel fabrics. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 43, n. 2, p. 231-239, 1989.

LIN, Y. W.; HEE, S. S. Q. Glove permeation tests using novel microchemical techniques for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) derivatives. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 36, n. 4, p. 485-489, 1999.

LU, X.; HEE, S.S.Q. Permeation of methomyl in Lannate LTM through nitrile gloves. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 59, n.2, p. 279-285, 1998.

LUNDEHN. J.; WESTPHAL, D.; KIECZKA, H.; KREBS, B.; LÖCHER-BOLZ, S.; MAASFELD, W.; PICK, E. D. **Uniform principles for safeguarding the health of applicators of plant protection products (Uniform principles for operator protection)**. Berlin: Kommissionsverlag Paul Parey, 1992, 90p.

MACHADO NETO, J. G. **Estimativas do tempo de trabalho seguro e da necessidade de controle da exposição dos aplicadores de agrotóxicos**. 1997. 83p. Tese (Livre-Docência) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1997.

MACHADO NETO, J. G; MACHADO, R. F. Avaliação de equipamentos de aplicação de herbicidas em operação de repasse em cana-de-açúcar e segurança para o trabalhador. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 25, n. 4, p. 877-887, 2007.

MACHADO NETO, J.G.; MATUO, T. Avaliação de um amostrador para o estudo da exposição dérmica potencial de aplicadores de defensivos agrícolas. **Revista Ciência Agronômica**, Ceará, v. 4, n. 2, p. 21-22, 1989.

MACHADO NETO, J.G.; MATUO, T.; MATUO, Y.K. Exposição dérmica de aplicadores de agrotóxicos na cultura estaqueada de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.): eficiência de equipamento de proteção individual. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 21, n. 79, p. 29-38, 1993.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Sistema de agrotóxicos fitossanitários. **AGROFIT**. Disponível em: http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 2008.

MOMESSO, J. C.; MACHADO NETO, J. G. Efeito do período e do volume de aplicação na segurança dos tratoristas aplicando herbicida na cultura de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 3, p. 467-478, 2003.

NEDELKOSKA, T. V.; LOW, G. K.-C. High-performance liquid chromatographic determination of glyphosate in water and plant material after pre-column derivatisation with 9-fluorenylmethyl chloroformate. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 511, p. 145-153, 2004.

OLIVEIRA, M. L. de; MACHADO NETO, J. G. Use of manganese as tracer in the determination of respiratory exposure and relative importance of exposure routes in the safety of pesticide applicators in citrus orchards. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 70, p. 415-421, 2003.

OLIVEIRA, M. L. de; MACHADO NETO, J. G. Segurança no trabalho de aplicação de agrotóxicos com pulverizador de pistolas em citros. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, São Paulo, v. 28, p. 83-90, 2004.

OLIVEIRA, M. L. de; MACHADO NETO, J. G. Permeability of two types of cotton fabric used in personal protective clothing to the insecticide methamidophos. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 75, n. 6, p. 1156-1162, 2005.

OLIVEIRA, M. L. de; MACHADO NETO, J. G. Segurança na aplicação de agrotóxicos em cultura de batata em regiões montanhosas. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, São Paulo, v. 30, p.15-25, 2005.

ORLANDO, J.; BRANSON, D.; HENRY, M. **The developement and evaluation of protective apparel for pesticide applications**. In: SIEWIERSKI, M. (ed.). Determination and assessment of pesticide exposure. New York: Elsevier, 1984, p. 53-66.

LEONAS, K. K. The mechanism of pesticide transmission through apparel fabrics: a comparison of drop and spray exposure methodologies. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 20, p. 427-431, 1991.

LEONAS, K. K.; EASTER, E. P.; DE-JONGE, J. Effect of fabric characteristics on pesticide penetration though selected apparel fabrics. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 43, p. 231-239, 1989.

RAHEEL, M. Dermal exposure to pesticides: the barrier effectiveness of protective clothing. **Journal of Environmental Health**, Denver, v. 51, n. 2, p. 82-84, 1988.

RUBIO, F.; VELDHUIS, L. J.; CLEGG, B. S.; FLEEKER, J. R.; HALL, J. C. Comparison of a direct ELISA and a HPLC method for glyphosate determinations

in water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 51, n. 3, p. 691-696, 2003.

SALEH, M. A.; KAMEL, A.; EL-DEMERDASH, A.; JONES, J. Penetration of household insecticides through different types of textile fabrics. **Chemosphere**, Oxford, v. 36, n 7, p 1543-1552, 1998.

SALIBA, T. M. **Curso básico de segurança e higiene ocupacional**. São Paulo: LTr:, 2004, 453p.

SEVERN, D. J. Use of exposure data for risk assessment. In: SIEWIERSKI, M. (Ed). **Determination and assessment of pesticide exposure**, New York, Elsevier, 1984. p.13-19. (Studies in Environment Science, 24).

SHAW, A.; COHEN, E.; HINZ, T.; HERZIG, B. Laboratory test methods to measure repellency, retention and penetration of liquid pesticides through protective clothing. Part I: comparison of three test methods. **Textile Research Journal**, New York, v. 71, n. 10, p. 879-884, 2001.

SHOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 5th ed. Saunders College, 1998.

TÁCIO, M. B.; OLIVEIRA, M. L.de; MACHADO NETO, J. G. Eficiência de vestimentas hidrorrepelentes novas na proteção do tratorista em pulverizações de agrotóxicos em goiaba com o pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 30, n. 1, p. 106-111, 2008.

TGA - therapeutic goods administration. **ADI list**: accept daily intakes for agricultural and veterinary chemicals. Canberra, 2002.

TOMLIN, C. D. S. (Ed.). **The pesticide manual**: a world compendium. 11th ed. Croydon: British Crop Protection Council, p 646-649 e p.1201-1203,1997.

VAN HEMMEN, J. J. Agricultural pesticide exposure data bases for risk assessment **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 126, p. 1-85, 1992.

VENEZIANO, A; VACCA, G.; ARANA, S.; SIMONE, F.de S.; RASTRELLI, L. Determination of carbendazim, thiabendazole and thiophanate-methyl in banana (*Musa acuminata*) samples imported to Italy. **Food Chemistry**, Barking, v. 87, n. 3, p. 383-386, 2004.

WHO World Health Organization. **Survey of exposure to organophosphorus pesticides in agriculture – standard protocol**, Geneva, 1975. (Document VBC/75.9)

WHO World Health Organization **Field surveys of exposure to pesticide standard protocol**. Geneva, 1982. (Document VBC/82.1).

WOLFE, H.; BÄCKER, G.;FRIEBLEBEN, R. Comparison of spray operator exposure during orchard spraying with hand-held equipment fitted with standard and air injector nozzles. **Archives of Environmental Health**, Washington, v.14, p. 622-633, 1967.

WOLFE, H. R.; ARMSTRONG, J. F.; STAIFF, D. C.; COMER, S. W. Exposure of spraymen to pesticide. **Archives of Environmental Health**, Washington, v. 25, p. 29-31, 1972.

ZHANG, X.; RAHEEL, M. Statistical model for predicting pesticide penetration in woven abrics used for chemical protective clothing. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.70, n. 4, p. 652-659, 2003.

YE, C.; ZHOU, Q.; WANG, X. Determination of thiophanate-methyl and chlorotoluron in water samples by improved single-drop microextraction coupled with high-performance liquid chromatography. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 88, n. 7, p. 461-471, 2008.