

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL/ SANEAMENTO AMBIENTAL**

MARIA APARECIDA LIBERATO MILHOME

INFLUÊNCIA DO USO DE AGROTÓXICOS NA QUALIDADE DOS RECURSOS  
HÍDRICOS DA REGIÃO DO PERÍMETRO IRRIGADO JAGUARIBE-APODI/CE.

FORTALEZA  
2011

MARIA APARECIDA LIBERATO MILHOME

INFLUÊNCIA DO USO DE AGROTÓXICOS NA QUALIDADE DOS RECURSOS  
HÍDRICOS DA REGIÃO DO PERÍMETRO IRRIGADO JAGUARIBE-APODI/CE.

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós  
Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal  
do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de  
Doutor em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Saneamento Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

FORTALEZA  
2011

MARIA APARECIDA LIBERATO MILHOME

INFLUÊNCIA DO USO DE AGROTÓXICOS NA QUALIDADE DOS RECURSOS  
HÍDRICOS DA REGIÃO DO PERÍMETRO IRRIGADO JAGUARIBE-APODI/CE.

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós  
Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal  
do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau  
de Doutor em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Saneamento Ambiental

Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará-UFC

---

Profa. Dra. Helena Becker Sales  
Universidade Federal do Ceará-UFC

---

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos  
Universidade Federal do Ceará-UFC

---

Dr. Luiz Roberto Pimentel Trevizan  
Agrosafety Monitoramento Agrícola Ltda

---

Dra. Alice Maria Correia Pequeno Marinho  
Escola de Saúde Pública do Ceará

*Dedico essa conquista ao meu  
filho Raul Vitor, pelo amor  
incondicional e por ser minha  
fonte de inspiração e de alegria a  
cada dia!*

## AGRADECIMENTOS

Em especial, ao Prof. Ronaldo Ferreira do Nascimento, por ser um orientador sempre presente, por me ajudar a superar todos os desafios e pela grande amizade e parceria estabelecida ao longo dos anos. Seu profissionalismo me serviu de exemplo para que me dedicasse ao máximo pelo trabalho, contribuindo para meu crescimento pessoal e profissional. Agradeço por me apoiar em mais uma conquista!

Ao NUTEC, em especial ao Francisco de Assis Ferreira Lima, por disponibilizar a infraestrutura necessária para realização do trabalho, pela colaboração com a realização de parcerias, além de ser um exemplo de profissionalismo e companheirismo.

À COGERH, através do Presidente Francisco José Coelho Teixeira e o Diretor João Lúcio Farias de Oliveira pela realização da parceria estabelecida com a UFC a qual proporcionou a realização deste projeto. Em especial a Francimeyre Avelino e Zulene Almada pela amizade e grande apoio logístico durante a etapa das coletas, além das informações e contribuições durante a pesquisa.

À equipe da COGERH de Limoeiro do Norte, ao Gerente Francisco Almeida Chaves, em especial a equipe técnica, Fabio, Charles e Hermilson, pela participação nas coletas e pela disponibilidade e contribuições com a pesquisa

Aos colegas do Centec de Limoeiro, Zacarias Junior, Zulene e Juciene, que no início do trabalho colaboraram com informações sobre a região do Baixo Jaguaribe.

Ao gerente da FAPIJA, Carlos Weldy, pela permissão e acompanhamento as coletas realizadas do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi.

À bolsista Paula Luciana, por sempre me acompanhar durante as coletas e pela grande contribuição na parte experimental, através das análises das amostras de água.

Ao estagiário Samuel, pela disponibilidade em ajudar com as análises, e pelo apoio durante a pesquisa.

Aos amigos do Labcaju, Daniele Oliveira, Cleidiane, Rubens, Gilliane e Lucélia, que estiveram presentes durante o desenvolvimento da pesquisa, fazendo os dias mais descontraídos.

À amiga Erika por estar sempre me apoiando e incentivando meu trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Análises de Traços (LAT/UFC) pelos conhecimentos transmitidos nos seminários.

À Chefe da Divisão de Tecnologia em Alimentos e Química (DITALQ/NUTEC), Ana Luiza Maia pela autorização para a realização das análises laboratoriais no NUTEC

Aos colegas, professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e ambiental (DEHA), pelas colaborações e conhecimentos transmitidos.

Aos membros da banca, pelas contribuições e sugestões a tese.

Aos meus pais, Murilo e Joana, e meu irmão Marcus, pelo carinho, incentivo e apoio que sempre me proporcionaram.

Ao meu filho Raul Vitor, pelo amor e alegria que me transmite a cada dia e por ser minha inspiração para superar os obstáculos.

À Deus, por estar sempre guiando meus caminhos e por ser a minha fortaleza nos momentos difíceis.

À todos que de alguma forma colaboraram para realização do trabalho.

*“A grandeza não consiste em receber  
honras, mas em merecê-las”  
(Aristóteles)*

## RESUMO

A região do Baixo Jaguaribe- CE consiste em uma das mais importantes áreas de fruticultura irrigada do Estado Ceará. Nos últimos anos tem sido crescente o número de casos de câncer nos municípios de Limoeiro do Norte e Quixeré, podendo está associado ao uso indiscriminado de agrotóxicos. A pesquisa teve como objetivo principal estudar a influência do uso de agrotóxicos na contaminação de águas superficiais e subterrâneas, utilizadas para irrigação e consumo humano, situadas nas proximidades do perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi. Na primeira etapa, foi feito um levantamento de 37 princípios ativos aplicados pelos agricultores nas principais culturas da região. Na segunda etapa foram utilizados modelos para avaliar o potencial de contaminação desses agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas, com base em suas propriedades físico-químicas. Foram aplicados método de Screening da EPA e Índice de GUS, para análise de potencial de contaminação em águas subterrâneas e Método de GOSS, para águas superficiais. Através dos resultados, foram identificados os agrotóxicos utilizados pelos agricultores da região do Baixo Jaguaribe com maior potencial de contaminação, dentre os quais foram selecionados Atrazina, Metil Paration, Clorpirifós, Fenitrothion, Triazofós, Propiconazole, Difenconazole e Azoxistrobina para monitoramento das águas. Além disso, os agrotóxicos Bentazona, Molinato, Pendimetalina e Malation estabelecidos pelas legislações, também foram monitorados. Na terceira etapa foi realizado o desenvolvimento de métodos cromatográficos para análise dos agrotóxicos selecionados, utilizando SPME/ GC-MS e SPE / HPLC-UV. Extração por SPME foi otimizada através seleção da fibra, estudo do efeito do pH, tempo de equilíbrio e variação do volume de amostra. Na quarta etapa foi realizado as coletas das amostras de águas em 15 pontos mais suscetíveis a contaminação, sendo 7 pontos do canal do DIJA e de reservatórios, e 8 poços. De acordo com os resultados foram detectados os agrotóxicos propiconazole, difenoconazole, azoxistrobina, clorpirifós, metil paration, atrazina e triazofós, os quais pertencem a uma variedade de grupos químicos e diferentes tipos de uso. Os agrotóxicos propiconazole e difenoconazole apresentando os maiores níveis de concentração detectados (3,84 - 10,14 e 0,33 - 6,93 µg/L, respectivamente). Cerca de 80% das amostras apresentaram níveis acima do estabelecido pela comunidade europeia, no entanto dentro dos padrões brasileiros. Apesar do nível de concentração dos agrotóxicos detectados está dentro do consumo diário aceitável em água, isso não deve ser tomado como uma justificativa para contaminação descontrolada dos recursos hídricos. Efeitos de toxicidade aguda e crônica, causados pelo uso intensivo de agrotóxico podem ser verificados ao homem e aos organismos do ecossistema.

**Palavras chaves:** contaminação, agrotóxico, Baixo Jaguaribe, recursos hídricos, fruticultura



## ABSTRACT

The region of Baixo Jaguaribe-CE is considered one of the most important areas of irrigated orcharding in Ceara state. In recent years there has been a growing number of cancer cases in the cities of North Limoeiro and Quixeré and may associated with indiscriminate use of pesticides. The research aimed to study the influence of pesticide use in the contamination of surface and groundwater used for irrigation and human consumption, located in the vicinity of irrigation projects in the region of Baixo Jaguaribe. The first step was a survey of 37 active ingredients applied by farmers in major crop in the region. In the second stage models were used to evaluate the potential for contamination of pesticides in surface water and groundwater, based on their physicochemical properties. Screening method of EPA and GUS index were applied for analysis of potential contamination to groundwater and Goss method for surface waters. Through the results, we identified the pesticides used by farmers in the Baixo Jaguaribe with greater potential for contamination, among which were selected atrazine, methyl parathion, chlorpyrifos, fenitrothion, triazophos, propiconazole, difenoconazol and azoxystrobin for water monitoring. In addition, pesticides bentazone, molinate, malathion and pendimentalina established by legislation, were also monitored. The third step was conducted to develop methods for chromatographic analysis of selected pesticides using SPME / GC-MS and SPE / HPLC-UV. SPME procedure was optimized by selection of fiber, studied the effect of pH, equilibrium time and variation of sample volume. The fourth stage was carried to the sampling of water samples in 15 points more susceptible to contamination (7 points Dija canal and reservoirs, and 8 wells) According to the results detected the pesticide propiconazole, difenoconazole, azoxystrobin, chlorpyrifos, methyl parathion, atrazine and triazophos, which belong to a variety of chemical groups and different types of use. Pesticides propiconazole and difenoconazole showed the highest concentration levels detected (3.84 to 10.14 and 0.33 to 6.93  $\mu\text{g/L}$ , respectively). About 80% of the samples had levels above the established by the European community, however within the Brazilian standards. Despite the concentration level of pesticides detected is within the acceptable daily intake of water, this should not be taken as an excuse for uncontrolled contamination of water resources. Effects of acute and chronic toxicity caused by pesticide use can be observed in humans and organisms in the ecosystem.

**Palavras chaves:** contamination, pesticide, Baixo Jaguaribe, water resources, orchard

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.</b>	Classificação toxicológica dos agrotóxicos.....	25
<b>TABELA 2.</b>	Sintomas de intoxicação aguda e crônica conforme o grupo químico dos agrotóxicos.....	26
<b>TABELA 3.</b>	Limites máximos de resíduos (LMR) de agrotóxicos ( $\mu\text{g/L}$ ) em água, estabelecidos para as legislações no Brasil e internacionais (Canadá, EPA e OMS).....	33
<b>TABELA 4.</b>	Estudos sobre a investigação da presença de agrotóxicos em recursos hídricos de diferentes regiões.....	38
<b>TABELA 5.</b>	Perfil da agricultura do município de Quixeré, em 2008.....	42
<b>TABELA 6.</b>	Identificação e caracterização dos pontos de selecionados para coleta das amostras de água.....	57
<b>TABELA 7.</b>	Método de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais.....	63
<b>TABELA 8.</b>	Padrões e métodos utilizados para análise de agrotóxicos em água.....	64
<b>TABELA 9.</b>	Método de análise dos agrotóxicos no GC-MS usando modo SIM.....	66
<b>TABELA 10.</b>	Gradiente de concentração utilizado para a fase móvel no HPLC.....	70
<b>TABELA 11.</b>	Características dos principais agrotóxicos utilizados em agricultura irrigada na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE.....	72
<b>TABELA 12.</b>	Propriedades físico-químicas dos principais agrotóxicos utilizados na agricultura do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE.....	75
<b>TABELA 13.</b>	Comparação entre o método de <i>screening</i> da EPA e o índice de GUS para avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas.....	80
<b>TABELA 14.</b>	Resultado da avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais (método de GOSS).....	83
<b>TABELA 15.</b>	Cálculo da constante K para fibras CARB/PDMS e PDMS.....	88
<b>TABELA 16.</b>	Efeito da variação do volume de amostra na massa (ng) extraída dos agrotóxicos por SPME.....	90
<b>TABELA 17.</b>	Parâmetros de validação dos agrotóxicos após extração por SPME/GC MS (Modo SIM).....	92
<b>TABELA 18.</b>	Parâmetros de validação dos agrotóxicos Bentazona, Azoxistrobina, Propiconazole e Difenconazole.....	95
<b>TABELA 19.</b>	Percentagens de recuperação dos agrotóxicos Bentazona, Azoxistrobina, Propiconazole e Difenconazole, utilizando cartuchos C18 (500 mg/6mL).....	95

<b>TABELA 20.</b>	Resultado dos parâmetros físico-químicos (pH, temperatura e condutividade) das águas superficiais e subterrâneas, durante o período de Nov/2009 a Nov/2010.....	98
<b>TABELA 21.</b>	Resultado das análises de agrotóxicos para águas superficiais durante o período de Nov/2009 a Nov/2010.....	102
<b>TABELA 22.</b>	Resultado das análises de agrotóxicos para águas subterrâneas durante o período de Nov/2009 a Nov/2010.....	103
<b>TABELA 23.</b>	Valores de ingestão diária aceitável (IDA), consumo diário aceitável e DL50 dos agrotóxicos estudados.....	111

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b>	Vendas de agrotóxicos no Brasil em 2008 e 2009, por categoria.....	23
<b>FIGURA 2.</b>	Dez ingredientes ativos mais comercializados no Brasil (em toneladas), em 2009.....	23
<b>FIGURA 3.</b>	Estrutura dos agrotóxicos estudados nesta pesquisa.....	27
<b>FIGURA 4.</b>	Transporte de agrotóxicos no meio ambiente.....	31
<b>FIGURA 5.</b>	Sub-bacia do Baixo Jaguaribe e localização dos principais perímetros irrigados.....	40
<b>FIGURA 6.</b>	Perímetro Irrigado Jaguaribe Apodi (A) e FAPIJA (B).....	41
<b>FIGURA 7.</b>	Proximidade dos poços (A) e reservatórios do DIJA (B) com as plantações de banana.....	43
<b>FIGURA 8.</b>	Técnica de microextração em fase sólida para análise de micropoluentes.....	50
<b>FIGURA 9.</b>	Barragem de Pedrinhas no município de Limoeiro do Norte, CE.....	54
<b>FIGURA 10.</b>	Canal de captação para estação de bombeamento principal.....	54
<b>FIGURA 11.</b>	Estação de bombeamento principal.....	55
<b>FIGURA 12.</b>	Canal do DIJA, na Chapada do Apodi, CE.....	55
<b>FIGURA 13.</b>	Localização dos pontos de amostragem de águas superficiais e subterrâneas, na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE.....	58
<b>FIGURA 14.</b>	Mapeamento geoprocessado dos pontos de coletas e localização dos perímetros irrigados.....	59
<b>FIGURA 15.</b>	Amostragem de água superficial utilizando garrafa de Van dorn (A) e de água de poço (B).....	60
<b>FIGURA 16.</b>	Sonda utilizada para medida dos parâmetros físico-químicos.....	61
<b>FIGURA 17.</b>	Cromatógrafo Gasoso acoplado à Espectrometria de Massas (GC-MS), Thermo Scientific, modelo DSQII, do LABCAJU/NUTEC.....	65
<b>FIGURA 18.</b>	Microextração em fase sólida (SPME) para análise de agrotóxicos em água.....	67
<b>FIGURA 19.</b>	Método de extração em fase sólida (SPE) para análise de agrotóxicos em água.....	69
<b>FIGURA 20.</b>	Cromatógrafo Líquido (HPLC/UV), com autoamostrador, do LABCAJU/NUTEC.....	70
<b>FIGURA 21.</b>	Resultado geral do potencial de contaminação de agrotóxicos em águas subterrâneas.....	82
<b>FIGURA 22.</b>	Resultado geral do potencial de contaminação de agrotóxicos em águas superficiais (Método de Goss).	84

<b>FIGURA 23.</b>	Cromatograma dos agrotóxicos: (1) Molinato, (2) Atrazina, (3) Metil Paration, (4) Fenitroion, (5) Malation, (6) Clorpirifós, (7) Pendimentalina, (8) Triazofós (Modo SIM, Conc: 10 µg/L; pH=7).....	86
<b>FIGURA 24.</b>	Seleção do tipo de fibra para análise dos agrotóxicos por SPME (Tempo de extr.: 30 min; Vol: 30 mL, Conc.: 1 µg/L, pH= 7).....	87
<b>FIGURA 25.</b>	Estudo do tempo de equilíbrio na extração dos agrotóxicos por SPME (Fibra PDMS 100 µm, Vol: 30 mL, Conc.: 1 µg/L, pH= 7).....	89
<b>FIGURA 26.</b>	Estudo da variação do pH da amostra em relação a massa (ng) dos agrotóxicos extraídos por SPME (Fibra PDMS 100 µm, Vol: 30 mL, Tempo ext.: 30 min, Conc.: 1 µg/L).....	90
<b>FIGURA 27.</b>	Cromatograma dos agrotóxicos utilizando HPLC-UV: (1) Bentazona, (2) Azoxistrobina (3) Propiconazole, (4) Difenconazole. (Gradiente: Ac. Fosfórico 0,1%: Metanol; Coluna C18, Conc. 5 µg/mL, pH = 4).....	93
<b>FIGURA 28.</b>	Efeito da variação do pH da amostras na análises dos agrotóxicos Bentazona, Axostrobina, Propiconazole e Difenconazole. (Gradiente: Ac. Fosfórico 0,1%: Metanol; Coluna C18, Conc.: 0,04 µg/mL.....	96
<b>FIGURA 29.</b>	Dados pluviométricos dos municípios de Limoeiro do Norte e Quixeré, durante o período de Nov/2009-Nov/2010.....	99
<b>FIGURA 30.</b>	Cromatograma representando a contaminação da água por agrotóxicos detectados por GC-MS: (A) Atrazina, (B) Paration Metil e (C) Triazofós.....	101
<b>FIGURA 31.</b>	Cromatograma representando a contaminação da água por agrotóxicos detectados por HPLC/UV: (A) Propiconazole, (B) Difenconazole.....	101
<b>FIGURA 32.</b>	Concentrações totais dos agrotóxicos em amostras de águas superficiais, na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, durante o período de Nov/2009 a Nov/2010.....	105
<b>FIGURA 33.</b>	Concentrações totais dos agrotóxicos em amostras de águas subterrâneas na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, durante o período de Nov/2009 a Nov/2010.....	105
<b>FIGURA 34.</b>	Proximidade da comunidade Lagoa da Casca com os Perímetros de Irrigação.....	106
<b>FIGURA 35.</b>	Box-Plot ilustrando a variação das concentrações totais de agrotóxicos nas amostras de águas superficiais.....	107
<b>FIGURA 36.</b>	Box-Plot ilustrando a variação das concentrações totais de agrotóxicos nas amostras de águas subterrâneas.....	108
<b>FIGURA 37.</b>	Frequência de agrotóxicos detectados (%) em amostras de águas superficiais na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, durante o período de Nov/2009 a Nov/2010.....	109
<b>FIGURA 38.</b>	Frequência de agrotóxicos detectados (%) em amostras de águas subterrâneas na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, durante o período de Nov/2009 a Nov/2010.....	109

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ANDEF	Associação Nacional de Defesa Agrícola
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BHC	Hexaclorobenzeno
CEREST	Centro Estadual de Referência em Saúde do Trabalhador do Ceará
COGERH	Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coeficiente de Variação
DAD	Detector Arranjo de Diodo
DIJA	Distrito de Irrigação Jaguaribe-Apodi
DL <sub>50</sub>	Dose Letal
DNOCS	Departamento Nacional de Obras Contra a Seca
DT <sub>50</sub>	Meia Vida
DVB	Divinilbenzeno
ECD	Detector captura de elétrons
ELL	Extração líquido-líquido
EPA	Agência de Proteção Ambiental Americana
Esp	Especiação
FAPIJA	Federação das Associações do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
GC	Cromatografia Gasosa (Gas Chromatography)
GC-MS	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa
GLI	Global Leachability Index
GUS	Groundwater Ubiquity Score
HCH	Hexaclorociclohexano
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance Liquid Chromatography)
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDA	Ingestão Diária Aceitável
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
K <sub>H</sub>	Constante de Henry

K <sub>oc</sub>	Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo
K <sub>ow</sub>	Coeficiente de Partição
LABCAJU	Laboratório de Análises para Certificação de Produtos do Caju
LC-MS/MS	Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massa
LD	Limite de Detecção
LEACH	Índice de Lixiviação
LIX	Índice de Lixiviabilidade (Screening leachability index)
LMR	Limite Máximo de Resíduo
LQ	Limite de Quantificação
MCL	Nível Máximo de Contaminante (Maximum Contaminant Level)
MS	Ministério da Saúde
NPD	Detector de Nitrogênio e fósforo
NUTEC	Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará
OMS	Organização Mundial de Saúde
PA	Poliacrilamida
PDMS	Polidimetilsiloxano
PID	Detector Fotométrico de chama
PPDB	Pesticide Properties Database
PTAS	Potencial de transporte associado ao sedimento
PTDA	Potencial de transporte dissolvido em água
PV	Pressão de Vapor
S	Solubilidade
SAAE	Sistema Autônomo de Água e Esgoto
SD	Desvio Padrão
SIM	Monitoramento íon seletivo (Selected Ion Monitoring)
SINDAG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola
SPE	Extração em fase sólida
SPME	Micro-extração em fase sólida (Solid Phase Micro Extraction)
SRH	Secretaria dos Recursos Hídricos
VIN	Índice de Volatilidade (volatility index)

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
2.1. Objetivo Geral.....	20
2.2. Objetivos Específicos.....	20
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>21</b>
3.1. Uso de Agrotóxicos.....	21
3.2. O mercado de agrotóxicos.....	22
3.3. Toxicidade e classificação dos agrotóxicos estudados.....	24
3.4. Legislações e Qualidade dos Recursos Hídricos.....	31
3.5. Casos de contaminação por agrotóxicos.....	33
3.6. Perímetros Irrigados na região do Baixo-Jaguaribe, CE e o uso intensivo de agrotóxicos.....	39
3.7. Modelos para análise do potencial de contaminação de aquíferos.....	43
3.8. Determinação de resíduos de agrotóxicos em água.....	46
3.8.1. Validação de métodos cromatográficos.....	46
3.8.2. Métodos de Detecção e Extração de agrotóxicos em água.....	48
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>53</b>
4.1. Área de estudo: Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE.....	53
4.2. Coleta das amostras de água.....	56
4.3. Análise dos parâmetros físico-químicos das amostras.....	60
4.4. Levantamento dos agrotóxicos aplicados na agricultura do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE.....	61
4.5. Avaliação do Potencial de Contaminação de Águas Subterrâneas .....	61
4.5.1. Critérios da EPA.....	61
4.5.2. Índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (GUS).....	62
4.6. Avaliação do Potencial de Contaminação de Águas Superficiais.....	63
4.7. Métodos de Análises de agrotóxicos em água.....	63
4.7.1. Padrões e Solventes.....	63
4.7.2. Análise de agrotóxicos por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS).....	64
4.7.2.1 Otimização das condições cromatográficas (GC-MS).....	64
4.7.2.2. Otimização do método de Microextração em Fase Sólida (SPME).....	66
4.7.3. Análise de agrotóxicos por Cromatografia Líquida (HPLC-UV).....	68
4.7.3.1. Validação do Método (HPLC-UV).....	68
4.7.3.2. Método de Extração em Fase Sólida (SPE) para análise de agrotóxicos.....	69
4.7.3.3. Condições Cromatográficas (HPLC-UV).....	69
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>71</b>
5.1. Listagem dos agrotóxicos aplicados na agricultura do Perímetro Irrigado	71



Jaguaribe-Apodi, CE.....	
5.2. Avaliação dos parâmetros Físico-Químicos dos agrotóxicos e do Potencial de Contaminação.....	74
5.2.1. Solubilidade.....	76
5.2.2. Coeficiente de partição $K_{ow}$ .....	76
5.2.3. Especiação.....	77
5.2.4. Constante da lei de Henry ( $K_H$ ) e pressão de vapor (PV).....	77
5.2.5. Coeficiente de adsorção a matéria orgânica ( $K_{oc}$ ) e meia-vida (DT50).....	78
5.2.6. Estudo das Águas subterrâneas.....	79
5.2.7. Estudo das Águas superficiais.....	82
5.3. Métodos de Análises de agrotóxicos em águas.....	85
5.3.1. Cromatografia Gasosa acoplada à Espectometria de Massas (GC-MS).....	85
5.3.1.1. Otimização das condições cromatográficas (GC-MS).....	85
5.3.1.2. Otimização do método de SPME.....	86
5.3.1.2.1. Seleção do tipo de fibra.....	86
5.3.1.2.2. Estudo do tempo de equilíbrio.....	88
5.3.1.2.3. Estudo do volume de amostra.....	89
5.3.1.2.4. Influência da variação do pH da amostra.....	90
5.3.1.3. Validação do método (GC-MS).....	91
5.3.2. Cromatografia Líquida (HPLC-UV).....	93
5.3.2.1. Validação do Método (HPLC-UV).....	93
5.3.2.1.1. Seletividade, Linearidade, Repetibilidade, Limites de Detecção e Quantificação e Recuperação.....	93
5.3.2.2. Efeito da variação do pH da amostra.....	96
5.4. Análise das amostras de água coletadas na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE.....	97
5.4.1. Análise dos parâmetros físico-químicos da água.....	97
5.4.2. Análise dos resíduos de agrotóxicos nas amostras de água.....	100
5.4.3. Análise do nível de exposição por agrotóxicos e ecotoxicidade.....	110
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>114</b>
<b>RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....</b>	<b>116</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>117</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>131</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A proteção da qualidade da água tem sido uma preocupação dos órgãos governamentais de gerenciamento dos recursos hídricos. A utilização intensiva de agrotóxicos, que são compostos utilizados para o controle de pragas na agricultura, durante o último século, teve papel fundamental na contaminação ambiental, sobretudo nos recursos hídricos.

A busca por maior produtividade tem intensificado o uso de fertilizantes e agrotóxicos na agricultura. No período entre 1991 e 2000, observou-se um aumento de quase 400% no consumo desses agentes químicos, frente a um aumento de 7,5% na área plantada (Perez e Moreira, 2007). Em 2008, o Brasil foi considerado o maior consumidor mundial de agrotóxicos, o qual movimentou US\$ 7,1 bilhões, ultrapassando os Estados Unidos, com US\$ 6,6 bilhões. Segundo dados da Andef, existem cerca de 475 ingredientes ativos e em torno de 1278 produtos registrados (ANDEF, 2008)

A fruticultura irrigada corresponde à atividade que mais cresce na região do Baixo Jaguaribe, devido à instalação dos agro-pólos e aos apoios financeiros, além da infra-estrutura e incentivos feitos pelo Governo do Estado. Desde 1990, a instalação de médias e grandes empresas associadas ao agronegócio vem conduzindo forte expansão da área agrícola da Chapada. Alguns municípios destacam-se pela grande produção e diversidade de culturas, a exemplo de Quixeré, com o cultivo de melão, banana, melancia e mamão e em Limoeiro do Norte com arroz, milho, limão e sorgo.

Segundo Rigotto *et al.* (2010) o uso intensivo de agrotóxicos na região do Baixo Jaguaribe vem provocando a contaminação dos trabalhadores diretamente expostos, e também das populações das áreas adjacentes, seja através dos alimentos contaminados ou do contato com solo e água poluídos. Diversos quadros clínicos sugestivos de intoxicação, tais como distúrbios no sistema nervoso, problemas respiratórios, dermatites, dentre outros, tem sido verificados na população, podendo estar relacionado a ampla utilização dessas substâncias.

De acordo com estudo divulgado pelo Centro Estadual de Referência em Saúde do Trabalhador do Ceará - CEREST, em 2005, mais de mil casos de internamentos devidos a intoxicação por agrotóxicos foram verificados no Ceará. Entre os anos de 2004 e 2005 o número de internações quase dobrou, passando de 639 para 1106 casos, respectivamente (CEREST, 2006). Os municípios de Limoeiro do Norte, Tabuleiro do Norte e Jaguaribe apresentaram os maiores números de casos. Todos eles estão na área de implantação de

grandes projetos de agro-negócio, envolvendo empresas produtoras de abacaxi e outras frutas para exportação.

Essa questão vem sendo frequentemente debatida em encontros e seminários, como o “Seminário Estadual de Agrotóxicos”, realizado em 10 de Setembro de 2010, em Fortaleza, o qual contou com a participação de especialistas de diferentes áreas. Durante o seminário foram discutidas questões sobre o combate ao uso abusivo de agrotóxicos, a proibição da pulverização aérea, pesquisas relacionadas ao efeito dos agrotóxicos à saúde e ao ambiente, dentre outros tópicos, e ao final do evento foi elaborada a “Carta do Ceará: compromisso com a terra, a saúde e a vida, assinada pelos órgãos participantes.

Além disso, diversas pesquisas, publicadas nos últimos anos, relatam estudos sobre a contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos em diferentes localidades (BARRETO, 2006; GUZZELA *et al.*, 2006; FILIZOLA *et al.*, 2002; MARTINEZ *et al.*, 2000; GOMES *et al.*, 2001).

Alguns modelos baseados em propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, podem ser aplicados para prever o risco da contaminação dos recursos hídricos. Método Screening da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), índice de GUS, LIX, LIN e método de Goss são frequentemente utilizados na avaliação de águas superficiais e subterrâneas (BRITO *et al.*, 2001; DORES & FREIRE, 2001; FERRACINI *et al.*, 2001; GRAMATICA e GUARDO, 2002; PESSOA *et al.*, 2003).

Métodos cromatográficos tradicionais (HPLC- CG) e acoplados a espectrometria de Massas (GC-MS e LC-MS/MS) são técnicas comumente empregadas nas análises de resíduos de agrotóxicos. São utilizadas para identificação e quantificação de diversas substâncias, com excelentes resoluções e sensibilidade bastante elevada. Dependendo do tipo de substância analisada e detector empregado, podemos obter resultados quantitativos em concentrações que variam de picogramas a miligramas por litro.

Diante desse contexto, a principal relevância da pesquisa consiste na identificação e avaliação dos riscos ambientais e à saúde, visando o estudo da qualidade dos recursos hídricos na região do Perímetro Irrigado do Jaguaribe-Apodi, através da determinação dos resíduos de agrotóxicos em águas utilizadas para consumo humano e irrigação, fornecendo subsídios para contribuição do controle e prevenção da exposição da população do Baixo Jaguaribe à esses contaminantes.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Estudar a influência da aplicação dos agrotóxicos na contaminação dos recursos hídricos nas proximidades do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, visando o diagnóstico qualitativo e quantitativo dos agrotóxicos, através da aplicação de modelos para análise do potencial de contaminação e do desenvolvimento de métodos cromatográficos que possibilitem a análise de agrotóxicos e a viabilização de um monitoramento em águas superficiais e subterrâneas.

### **2.2. Objetivos específicos:**

- Identificar os princípios ativos dos agrotóxicos aplicados nas culturas das áreas irrigadas do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, através de levantamento realizado com os produtores e de visitas aos principais pontos de vendas de agrotóxicos da região;
- Utilizar modelos de análise de risco de contaminação de águas subterrâneas e superficiais dos agrotóxicos aplicados na agricultura da região, para determinar quais os compostos mais susceptíveis à contaminação;
- Adaptar e validar metodologias de análise de resíduos de agrotóxicos em água, utilizando técnicas de Cromatografia Líquida de Alta Resolução (HPLC-UV) e Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS), os quais possuem alta sensibilidade de detecção desses contaminantes;
- Realizar otimização da extração por SPE e SPME dos agrotóxicos, através de parâmetros como pH, volume de amostra, tempo de equilíbrio e tipo de fibra.
- Analisar amostras de águas para consumo humano e irrigação, situadas em áreas próximas ao Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi.
- Avaliar o nível de agrotóxicos e da toxicidade da água utilizada para abastecimento das comunidades da região.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Uso de Agrotóxicos**

A lei Federal Nº 7.802/89 define agrotóxico e afins como “produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento” (BRASIL, 1989)

A indústria de agrotóxicos surgiu durante a década de 50, quando se iniciou a chamada “Revolução Verde”, a qual proporcionou profundas mudanças no processo tradicional da produção agrícola, bem como nos impactos dessa atividade sobre o ambiente e a saúde humana. No Brasil, o processo de automação das lavouras teve origem no período de 1960-1970, com o implemento de maquinário e utilização de produtos químicos no processo de produção, motivado pela criação do Sistema Nacional de Crédito Rural, que vinculava a concessão de empréstimos aos produtores à fixação de um percentual a ser gasto com agrotóxicos, o que, na época, era símbolo da modernização no campo (PIVELI e KATO, 2006).

Entretanto, essa facilidade de acesso às novas tecnologias não teve o amparo necessário para a qualificação dos trabalhadores, sobretudo em países em desenvolvimento, expondo as comunidades rurais a um conjunto de riscos, dos quais muitos ainda desconhecidos, gerados pelo uso extensivo de diversas substâncias químicas perigosas.

A ação esperada do agrotóxico ocorre pela presença em sua composição de uma molécula química tóxica, denominada ingrediente ativo, que incide sobre a atividade biológica normal dos seres vivos sensíveis a ela (TERRA, 2008). Para fins da fabricação dos agrotóxicos é necessária a existência de um composto químico com determinada quantidade de ingrediente ativo, também denominado de produto técnico. O produto técnico, de acordo com a legislação brasileira vigente, é obtido diretamente de matérias-primas por processo químico, físico ou biológico destinado à obtenção de produtos formulados ou pré-misturas, cuja composição contenha teor definido de ingrediente ativo e de impurezas, podendo conter

estabilizantes e produtos relacionados, tais como isômeros (IBAMA, 2010). O produto formulado permite melhor manipulação, aplicação e dispersão, para um melhor desempenho sobre o vetor de doença ou praga a ser controlada.

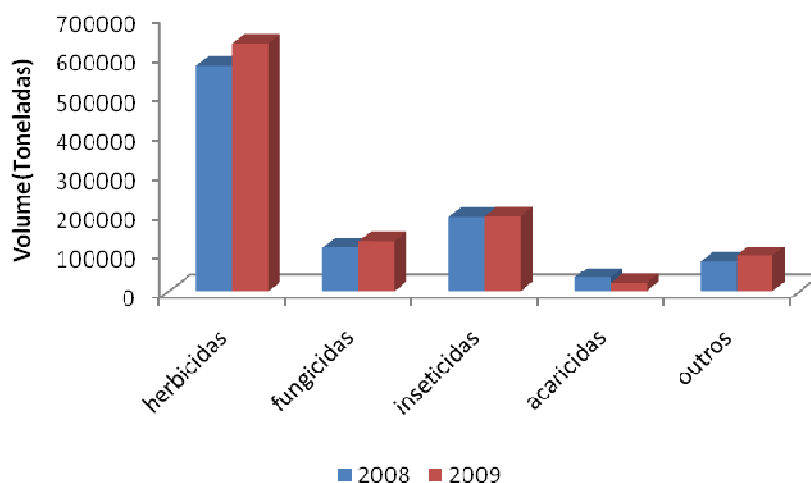
O Decreto nº 4.074 de 2002, artigo 41, estabelece que as empresas que possuem registros de produtos agrotóxicos no Brasil ficam obrigadas a apresentar semestralmente aos órgãos registrantes relatório de comercialização desses produtos. Tais relatórios permitem o acompanhamento das quantidades de agrotóxicos comercializados no país, bem como das importações e exportações desses produtos. Essa informação é estratégica para diversos fins, não somente no âmbito do trabalho do IBAMA, como dos demais órgãos e níveis da administração pública e para a sociedade (IBAMA, 2010).

No que concerne às atribuições dos órgãos federais, cabe ao Ministério da Agricultura a realização da avaliação agronômica, ao Ministério da Saúde (ANVISA) a execução da avaliação toxicológica dos produtos quanto ao impacto na saúde da população e o Ministério do Meio Ambiente (IBAMA) a análise dos riscos que essas substâncias oferecem ao meio ambiente. Os órgãos estaduais e ao Distrito Federal, nas suas áreas de competência e jurisdição devem realizar o controle e a fiscalização e o uso dos produtos (MARINHO, 2010).

### **3.2. O mercado de agrotóxicos**

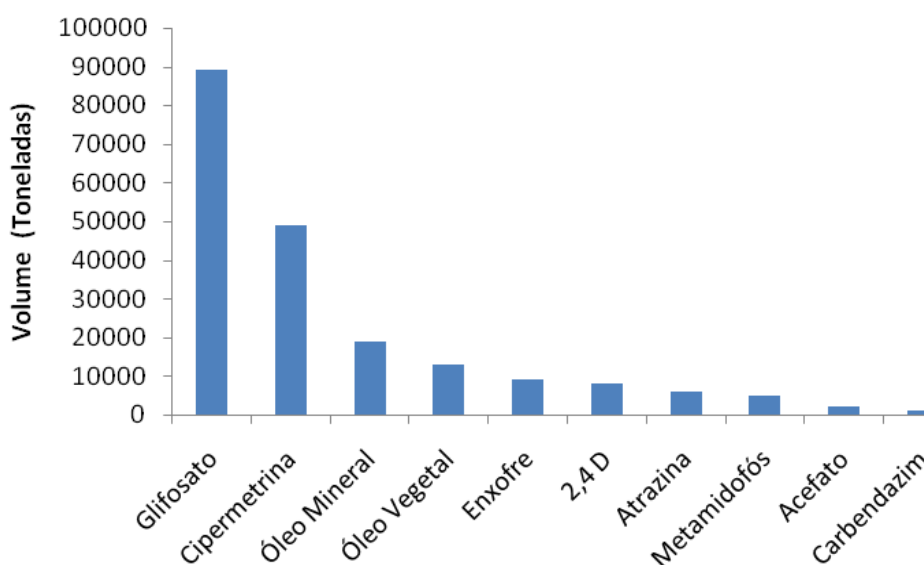
O consumo de agrotóxicos no Brasil cresceu bastante nas últimas décadas. Desde 2008 o país é considerado o maior consumidor de agrotóxicos do mundo.

Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola (SINDAG), ilustrados na FIGURA 1, em 2009, as indústrias de defensivos negociaram um volume total de 1,06 milhão de toneladas (no ano anterior haviam sido comercializados 986,5 mil toneladas). Isso equivale a uma utilização de 22,3 quilos de defensivos por hectare na safra 2009/10, um volume 7,8% maior do que o aplicado em 2008/9 (20,7 quilos por hectare).



**FIGURA 1** – Vendas de agrotóxicos no Brasil em 2008 e 2009, por categoria (Fonte: SINDAG, 2010).

Dentre as culturas de maior consumo de agrotóxicos no Brasil destaca-se a soja, milho, cana, algodão e citros, representando juntos 87% do volume total comercializado (ALMEIDA *et al.*, 2009). De acordo com relatório do IBAMA (2010), sobre os produtos comercializados no Brasil em 2009, os dez ingredientes ativos para os quais há maior comercialização de agrotóxicos, equivalente a 76,45% do total, encontram-se descritos na FIGURA 2.



**FIGURA 2**– Dez ingredientes ativos mais comercializados no Brasil (em toneladas) em 2009 (Fonte: IBAMA, 2010).

Segundo os dados do Censo Agropecuário 2006, o Ceará é o quarto estado do Brasil em número de estabelecimentos que usam agrotóxicos, ficando atrás apenas do Rio Grande do Sul, Paraná e Santa Catarina. Em um período de cinco anos o Ceará dobrou as vendas de agrotóxicos, passando de 1.649 toneladas em 2005 para 3.284 toneladas em 2009. O aumento da vendas de agrotóxicos deve-se ao fortalecimento da política de crescimento econômico estabelecida pelo Estado, que vem favorecendo a implantação de agropólos e incentivando a instalação de empresas do agronegócio (CEARÁ, 2006).

Na região do Baixo Jaguaribe, o consumo de agrotóxicos entre os anos de 2005 e 2007 nos municípios, indicam um aumento de 25,5%. Todos os municípios, com a exceção de Ibicuitinga, expandiram seu consumo neste período (CEARÁ, 2011a).

Essa difusão maciça de substâncias químicas constitui um dos principais desafios à preservação da qualidade ambiental, sobretudo no que concerne ao impacto ambiental causado por uma grande quantidade de substâncias lançadas no meio ambiente. Apesar dessas substâncias serem desenvolvidas para atuar em seres específicos, são potencialmente danosas para todos os organismos vivos expostos aos produtos.

Uma dificuldade adicional é que, na maioria das vezes, os trabalhadores agrícolas utilizam vários tipos de produtos, sendo complicado especificar o efeito tóxico de cada produto. Além disto, existem produtos proibidos e que ainda são aplicados pelos agricultores.

### **3.3. Toxicidade e classificação dos agrotóxicos estudados**

Os agrotóxicos atuam de duas maneiras quanto à saúde da população: por meio de intoxicações dos agricultores durante a aplicação desses produtos ou pelo consumo de água ou alimentos contaminados com resíduos de venenos (LARINI, 1999)

A toxicidade dos ingredientes ativos dos agrotóxicos e de suas formulações comerciais é avaliada através de procedimentos padronizados por órgãos oficiais. A classificação dos agrotóxicos em função dos efeitos à saúde, decorrentes da exposição humana a esses agentes, pode resultar em diferentes classes toxicológicas, sumarizadas na TABELA 1. A classificação é obtida com base na DL50, que corresponde a dosagem letal do agrotóxico em 50% dos animais utilizados naquela concentração (FARIA *et al.*, 2007). Por determinação legal, todos os produtos devem apresentar nos rótulos, uma faixa colorida, indicativa de sua classe toxicológica (TABELA 1).



**TABELA 1** – Classificação toxicológica dos agrotóxicos

<b>Classe toxicológica</b>	<b>Toxicidade</b>	<b>DL50* oral (mg/Kg)</b>	<b>Faixa</b>
I	Extremamente tóxico	$\leq 5$	Vermelha
II	Altamente tóxico	$> 5$ e $\leq 50$	Amarela
III	Mediamente tóxico	$> 50$ e $\leq 500$	Azul
IV	Pouco tóxico	$> 500$	Verde

\*Formulações sólidas. Fonte: ANVISA, 2010b.

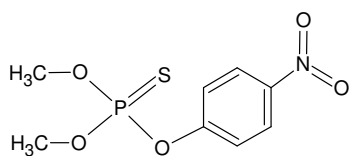
Outra classificação existente é quanto a periculosidade ambiental que é baseada nos parâmetros de bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico, obedecendo à seguinte graduação: Classe I - Produto Altamente Perigoso; Classe II - Produto Muito Perigoso; Classe III - Produto Perigoso e Classe IV - Produto Pouco Perigoso.

As intoxicações são classificadas em aguda, sub-aguda e crônica. Na intoxicação aguda, os períodos de exposição são curtos, porém as doses são elevadas ou os produtos são muito tóxicos e os sintomas aparecem rapidamente. Na sub-aguda, a exposição é moderada e os produtos são medianamente tóxicos e a intoxicação aparece lentamente. Na intoxicação crônica, os efeitos são tardios, causados por exposição pequena ou moderada, ocasionando danos irreversíveis como paralisias e neoplasias (LARINI, 1999). Na TABELA 2, apresenta-se um sumário dos principais efeitos agudos e crônicos causados pela exposição dos agrotóxicos dos grupos dos organofosforados, carbamatos, triazinas, dinitroanilina, triazóis, benzotiadiazole e estrobirulinas, os quais foram estudados nesta pesquisa. As estruturas dos agrotóxicos estudados nesta pesquisa encontram-se ilustrados na FIGURA 3.

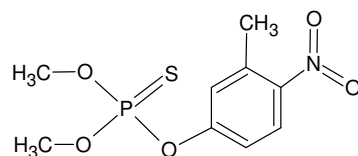
**TABELA 2** - Sintomas de intoxicação aguda e crônica conforme o grupo químico dos agrotóxicos

<b>Grupo Químico</b>	<b>Intoxicação Aguda</b>	<b>Intoxicação Crônica</b>	<b>Citação</b>
Organofosforados	Fraqueza Cólicas abdominais Vômitos Espasmos musculares Convulsões	Efeitos Neurológicos Retardados Alterações Cromossomais Dermatite de contato	Peres (2003) Almeida (2002)
Carbamatos	Fraqueza Cólicas abdominais Vômitos Espasmos musculares Convulsões	Efeitos Neurológicos Retardados Alterações Cromossomais Dermatite de contato	Peres (2003) Almeida (2002)
Triazinas	Irritação da pele Irritação dos olhos Tonturas Fadiga Náuseas Coma Hemorragias	Alergias Asma Brônquica Irritação das mucosas Dermatite de contato	Grando (1998) EPA (2003) MAPA (2011)
Triazóis	Irritação da pele Irritação dos olhos Náuseas Vômitos Cólicas abdominais Convulsões	Lesão hepatotóxica Opacificação do cristalino Hepatocarcinogênico	SEAB (2011) MAPA (2011) EXTOXNET (2011)
Dinitroanilinas	Irritação da pele Irritação dos olhos Dificuldade respiratória Alergias	Dermatite	Grando (1998) EXTOXNET (2011)
Benzotiadiazoles	Hipertermia Tremores Fraqueza Vômitos Náuseas Dor de cabeça	Anemia Lesão hepatotóxica	Turcant <i>et al.</i> (2003) EPA (2011)
Estrobirulinas	Irritação da pele Irritação dos olhos	-	EXTOXNET (2011) MAPA (2011)

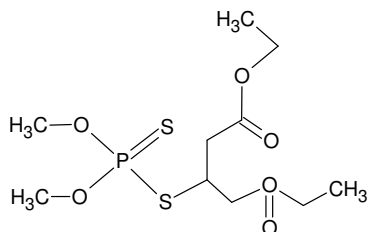
Fonte: Elaborado pela pesquisadora



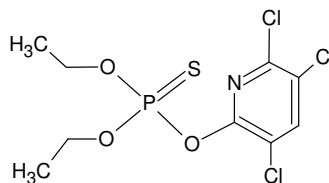
Metil Paration



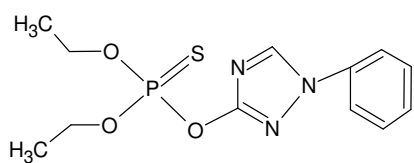
Fenitroton



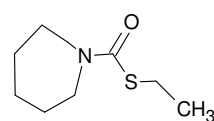
Malation



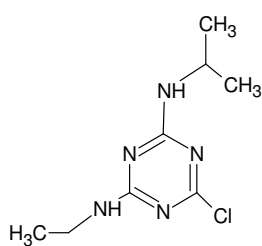
Clorpirifós



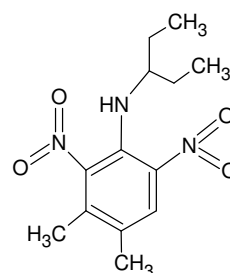
Triazofós



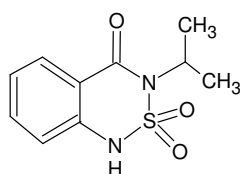
Molinato



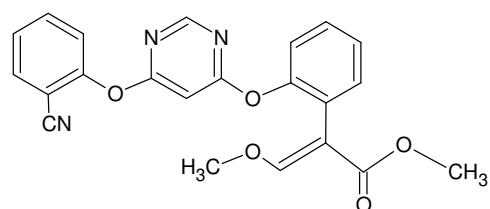
Atrazina



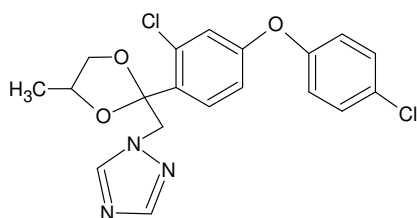
Pendimentalina



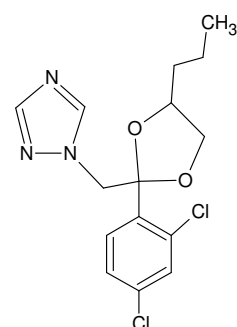
Bentazona



Azoxistrobina



Difenoconazol



Propiconazole

**FIGURA 3** – Estrutura dos agrotóxicos estudados nesta pesquisa (Fonte: NIST, 2005).

**Organofosforados:** são compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico. Os agrotóxicos organofosforados contêm, sem exceção, um átomo central de fósforo pentavalente ao qual está ligado um átomo de oxigênio ou enxofre mediante dupla ligação. Apresentam efeito tóxico mais agudo para os seres humanos e outros mamíferos do que os agrotóxicos organoclorados. Os organofosforados atuam inibindo a Acetilcolinesterase (AChE), importante enzima do sistema nervoso central. Essa enzima é fosforilada pelo agrotóxico, ficando irreversivelmente inativada. A inibição de AChE resulta no acúmulo de acetilcolina nas junções nervosas (ou sinapses), o que impede a interrupção da propagação do impulso elétrico. Conseqüentemente, o sistema nervoso central continuará sendo estimulado, desencadeando o processo de paralisia que pode culminar com a morte do inseto. Os agrotóxicos estudados Malation, Fenitrothion, Clorpirifós, Metil Paration e Triazofós pertencem a esta classe (LARINI, 1999).

Malation é um inseticida que foi registrado para uso nos Estados Unidos desde 1956. Pode ser aplicado na agricultura, jardins residenciais, áreas de recreação e na saúde pública, através de programas de controle de pragas (LARINI, 1999).

Clorpirifós foi registrado pela primeira vez nos EUA em 1965 e tem se mantido no mercado há mais de quarenta anos. Embora originalmente usado principalmente para matar os mosquitos, já não é registrada para este uso. É usado como inseticida em grãos, algodão, campo, frutas, nozes e vegetais, e também em gramados e plantas ornamentais. Atua sobre pragas principalmente por ação de contato, e com alguma ação no estômago. Encontra-se disponível na forma de grânulos e pó e concentrado emulsionável (LARINI, 1999).

Fenitrothion é um inseticida de larga aplicação, com toxicidade aguda baixa para mamíferos, quando comparado com outros inseticidas organofosforados. Seu uso ocorre em quase todo o mundo em culturas de arroz, frutas, hortaliças, algodão, cereais, soja e café. Apresenta alta estabilidade sob condições ácidas e neutras em temperatura de 37 °C, porém é rapidamente hidrolisado em meio alcalino. Sua meia-vida é de três dias em condições fracamente alcalinas e menos de 24 horas em valores de pH acima de 11 (COUTINHO *et al.*, 2005).

Metil paration foi originalmente desenvolvido pela empresa alemã Bayer Agrotóxicos. É utilizado como inseticida não-sistêmico, na forma de concentrado emulsionável (em concentrações de até 60%), sendo sua maior aplicação em culturas de algodão (LARINI, 1999).

Triazofós é um composto com atividade inseticida e acaricida, sendo frequentemente utilizado na aplicação em partes aéreas de culturas de algodão, batata, café, citros, feijão, milho, soja e trigo. Não-sistêmico, mas penetra profundamente nos tecidos da planta.

**Carbamatos:** são derivados do ácido carbâmico ( $\text{NH}_2\text{COOH}$ ) e que apresentam como estrutura  $\text{R}-\text{NHCOO}^-$ . Dentro da classe existem dois subgrupos distintos: N-metil carbamatos, ditiocarbamatos. Agrotóxicos ditiocarbamatos possuem ambos os átomos de oxigênio substituídos por átomos de enxofre. São usados como inseticidas, nematicidas e acaricidas ampla variedade de cultivos agrícolas. São fortes inibidores da enzima colinesterase e muito tóxicos para o homem. As principais vias de contaminação humana são a inalatória e oral (WARE, 2004).

O molinato é um herbicida sistêmico usado mundialmente na eliminação de ervas daninhas em arrozais. Por ser aplicado em campos alagados podendo originar contaminação de aquíferos. Tanto o molinato como os seus metabólitos (subprodutos de degradação) especialmente o sulfóxido de molinato, são considerados tóxicos.

**Triazinas:** herbicidas do grupo das triazinas compreendem cerca de 30% da produção mundial de agrotóxicos. As triazinas normalmente apresentam anel heterocíclico com seis membros (análogo ao benzeno) com três átomos de carbono substituídos por átomos de nitrogênio. Os nomes das s-triazinas e suas principais propriedades são primeiramente determinadas pelo substituinte na posição 2 no anel heterocíclico, sendo o -Cl o mais freqüente (nome comercial terminando em -azina), -SCH<sub>3</sub> (-trina) e -OCH<sub>3</sub> (-tona). (COUTINHO *et al.*, 2005).

A atrazina é um herbicida pré e pós-emergente, importante representante do grupo das triazinas. Tem sido utilizada no controle anual de plantas daninhas em grande variedade de culturas, incluindo as de milho, cana-de-açúcar, sorgo, café e soja. Devido ao uso intenso, baixa reatividade e solubilidade, é comumente detectado no monitoramento de solos e águas subterrâneas. Seus resíduos e metabólitos podem ser encontrados nesses locais após longo tempo de aplicação, pois seu tempo de vida médio varia de 20 até mais de 100 dias (LARINI, 1999).

**Triazóis:** são grupos químicos que possuem em sua estrutura anel de cinco membros, sendo dois de carbono e três de nitrogênio, tais como os agrotóxicos propiconazole e difenoconazole. Os triazóis são utilizados como fungicidas, atuando na produção do ergosterol, que é um importante lipídio fúngico para a formação da membrana das células. A ausência desta camada leva ao colapso da célula fúngica (micélio) e à interrupção do crescimento micelial (corpo fúngico) (LARINI, 1999).

Propiconazol é um fungicida triazol utilizado na agricultura, em gramíneas cultivadas por sementes, cogumelos, milho, arroz selvagem, amendoim, amêndoas, sorgo, aveia, nozes, damascos, pêssegos, nectarinas, ameixas e passas. Propiconazol é uma mistura de quatro estereoisômeros e foi inicialmente desenvolvido em 1979 por Janssen Pharmaceutica.

Difenoconazole é um fungicida sistêmico, com uma atividade de largo alcance, protegendo a produtividade e a qualidade da cultura em aplicação foliar ou tratamento de sementes (EXTOXNET, 2011).

**Dinitroanilinas:** são alguns dos mais utilizados na agricultura, e são usados quase exclusivamente com aplicação no solo, como herbicida seletivo, pré-emergente em culturas diversas. Sofrem fotodecomposição, a qual ocorre predominantemente no estado de vapor. Assim, compostos mais voláteis são mais fotodegradáveis. Atuam inibindo a mitose celular, impedindo o crescimento da planta (EXTOXNET, 2011).

A pendimetalina é um herbicida seletivo, pré e pós-emergente, utilizado no controle anual da maioria das gramíneas e de ervas daninhas de folhas largas em culturas de milho, batata, arroz, algodão, soja, tabaco, amendoim e girassol. Grande número de sub-produtos é esperado da redução da pendimetalina (nitro →nitroso →hidroxilamina →amina.)

**Benzotiadiazoles:** Possui como único representante a Bentazona, a qual é utilizada no controle de ervas daninhas de folha larga em soja, arroz, milho, feijão e trigo. É um herbicida que depois de absorvido, interfere na fotossíntese, nas áreas das folhas tratadas, sendo o efeito localizado, não sistêmico. Quando uma área foliar recebe tratamento, a paralisação na elaboração de carboidratos pode levar as plantas à morte, sendo elas particularmente sensíveis na fase inicial de desenvolvimento (EPA, 2011).

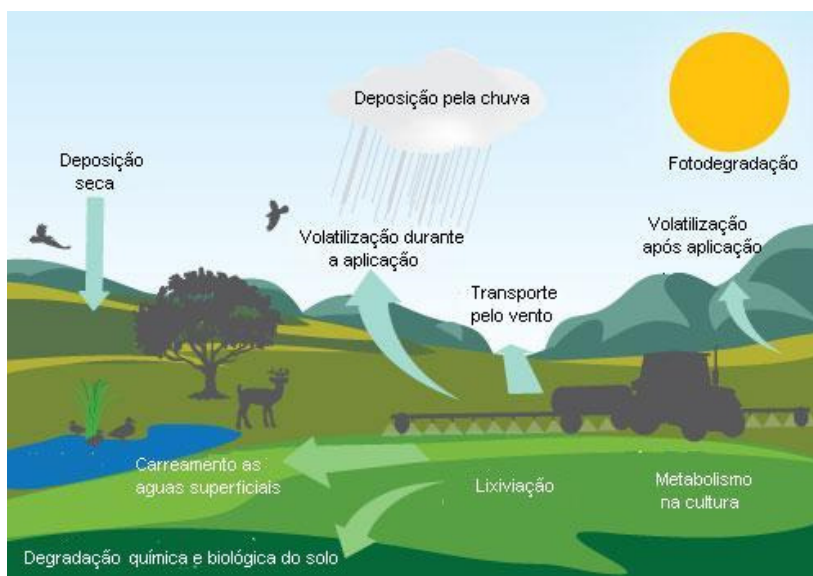
**Estrobirulina:** Esse grupo de agrotóxicos é aplicado geralmente como fungicida e atua na mitocôndria do fungo inibindo a respiração celular. Os fungicidas estrobilurinas são análogos sintéticos dos metabólitos produzidos naturalmente pelos basidiomicetos *Stobilurus tenacellus*. O modo de ação extremamente específico das estrobilurinas aumenta o risco de desenvolver organismos resistentes (EXTOXNET, 2011).

A azoxistrobina foi comercializado pela primeira vez em 1998 com ação sistêmica, usado como fungicida contra os quatro principais grupos de fungos patogênicos de plantas, incluindo *Ascomcetes* (por exemplo, oídio), *Basidiomycetes* (ferrugens, por exemplo), *Deutoromycetes* (brusone do arroz, por exemplo) e *oomicetos* (por exemplo, míldio). Inibe a germinação dos esporos e no crescimento micelial. A azoxistrobina é de baixa toxicidade aguda e crônica para os seres humanos, aves e mamíferos, mas é altamente tóxico para os peixes e organismos marinhos.

### 3.4. Legislações e Qualidade dos Recursos Hídricos

A água é um recurso natural essencial para a sobrevivência de todos os seres vivos, sejam eles animais ou vegetais, mas é de suma importância que a água atenda os padrões de qualidade para que não venha ocorrer patologias devido a contaminação das mesmas.

Os resíduos de algumas substâncias que contaminam o ambiente e a cadeia alimentar podem ser bioacumulados, biomagnificados e biotransformados. O acúmulo ao longo do tempo em organismos vivos, em concentrações maiores do que o das águas ou dos alimentos consumidos é chamado de bioacumulação, já a biomagnificação é o acúmulo progressivo observado em cada nível da cadeia alimentar; e a transformação da substância em outras, no organismo, é conhecida como biotransformação (BEDOR, 2008). Os agrotóxicos podem transportados e alcançar os ambientes aquáticos, através das chuvas e lixiviações nas áreas onde ocorreram aplicações, como pode ser observado na FIGURA 4.



**FIGURA 4** – Transporte de agrotóxicos no meio ambiente (Fonte: Agriculture and Agri-food Canadá, 2011).

Segundo Von Sperling (2005), existem basicamente duas formas em que as fontes poluentes podem atingir os corpos d'água: poluição pontual e poluição difusa. Na poluição pontual, os poluentes atingem o corpo d'água de forma concentrada no espaço. Na poluição difusa, os poluentes penetram no corpo d'água distribuídos ao longo de sua extensão

A qualidade dos recursos hídricos é estabelecida através de legislações as quais estabelecem limites máximos de resíduos (LMR), com base nas Guias da OMS (FERNANDES NETO e SARCINELLI, 2009)

A Comunidade Européia, através da Diretriz 80/778/EEC considera máximo de 0,1 µg/L dos agrotóxicos individuais, à exceção de Aldrin, Dieldrin, Heptacloro e Heptacloro epóxido, cujos LMR são 0,03 µg/L. Além disso, a soma das concentrações de todas as substâncias detectadas não deve ser superior a 0,50 µg/L.

Nos Estados Unidos, os padrões de contaminantes são estabelecidos através da definição do *Maximum Contaminant Level* (MCL), o qual está relacionado com: (a) ocorrência no ambiente; (b) fatores de exposição e de riscos à saúde da população geral e de grupos vulneráveis; (c) disponibilidade de métodos analíticos de detecção; (d) impactos econômicos e de saúde pública (FERNANDES NETO e SARCINELLI, 2009).

Já no Brasil, os padrões dos corpos hídricos são classificados de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, que estabelece o enquadramento das águas superficiais e a Resolução CONAMA 396/2008, que define o enquadramento das águas subterrâneas. Os padrões de potabilidade da água para consumo humano, são definidos, atualmente, através da Portaria MS nº 518/2004, que regulamenta 54 substâncias químicas que representam riscos à saúde humana, dentre as quais 22 são princípios ativos de agrotóxicos e se encontram em processo de revisão.

A TABELA 3 mostra os valores máximos de resíduos de agrotóxicos (µg/L) em água, estabelecidos para as legislações no Brasil e internacionais (Canadá, EPA e OMS).



**TABELA 3-** Limites máximos de resíduos (LMR) de agrotóxicos ( $\mu\text{g/L}$ ) em águas, estabelecidos para as legislações no Brasil e internacionais (Canadá, EPA e OMS)

Agrotóxico	Port. MS 518/2004	CONAMA 357/2005 (Classe 3)	CONAMA 396/2008 (Consumo humano)	Canadá	EPA	OMS
Azoxistrobina	-	-	-	-	-	-
Bentazona	300	-	300	-	-	-
Difenoconazol	-	-	-	-	-	-
Atrazina	2	2	2	5	3	2
Clorpirifós	-	-	30	90	-	30
Fenitrotion	-	-	-	-	-	-
Malation	-	100	190	190	-	-
Molinato	6	-	6	-	-	6
Paration metil	-	-	-	-	-	-
Pendimentalina	20	-	20	-	-	20
Propiconazole	-	-	-	-	-	-
Triazofós	-	-	-	-	-	-

Fonte: Adaptado de Fernandes Neto & Sarcinelli, 2009.

Em 2008 a ANVISA, através da RDC nº 10, de 22 de fevereiro de 2008, colocou em reavaliação 14 ingredientes ativos entre eles abamectina, acefato, carbofurano, cihexatina, endossulfam, forato, fosmete, glifosato, lactofen, metamidofos, paraquat, paration metil, tiram, triclofon. As reavaliações foram baseadas nos riscos toxicológicos com o objetivo de proteger os trabalhadores rurais que manipulam os produtos, bem como a segurança alimentar e ambiental. Alguns princípios ativos como endossulfam, triclofon já foram banidos, mas o resultado final da reavaliação ainda não foi concluída (MARINHO, 2010)

### 3.5. Casos de contaminação por agrotóxicos

Uma série de estudos realizados no Brasil e em outros países tem mostrado o grande desafio que é enfrentar os problemas de saúde e de ordem ambiental relacionados com o manejo de agrotóxicos na agricultura: exposição de todo o núcleo familiar aos efeitos nocivos destes agentes; contaminação do ambiente; processos de descarte de embalagens vazias inadequados; pouca atenção à destinação dos resíduos do processo produtivo, entre outros (PERES E MOREIRA, 2007).

Segundo o Ministério da Saúde, mais de 400.000 pessoas são contaminadas por agrotóxicos ao ano no país, embora haja uma grande subnotificação. De cada oito

trabalhadores agrícolas examinados no Brasil, há pelo menos um caso de intoxicação aguda. Para cada caso, constatado em hospitais e ambulatórios, deve haver cerca de 250 vítimas não registradas (BEDOR, 2008).

Porém, mesmo com o aumento do conhecimento sobre os riscos causados pelos agrotóxicos, acidentes por manuseio e pela falta de controle continuam acontecendo. Como exemplo podemos citar o vazamento de produtos químicos ocorrido nas empresas Shell (1995) e Rhodia (1984), no Estado de São Paulo, além do acidente da “Cidade dos Meninos”, em Duque de Caxias - RJ (1989), que ocorreu devido à desativação de uma fábrica de hexaclorociclohexanos (HCH). Outro caso ocorrido em 2006, foi a “chuva de agrotóxicos” na cidade de Lucas do Rio Verde em – Mato Grosso, através das derivas de pulverizações aéreas de agrotóxicos que ultrapassaram a unidade produtiva rural, causando impactos sanitários, sociais e ambientais (BEDOR, 2008).

Programas de monitoramento tem sido realizados nos últimos anos em diferentes localidades, com a finalidade de identificar os agrotóxicos com maior frequência de detecção e prevenir o aumento da contaminação ambiental (LISKER *et al.*, 2011; PFEUFFER, 2011). Diversas pesquisas tem sido reportadas, relatando casos de contaminação por agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas (MARQUES *et al.*, 2002; RISSATO *et al.*, 2004; ARMAS *et al.*, 2007)

Martizez *et al.* (2000) analisaram os agrotóxicos clorotoluron, atrazina, terbutrin, alaclor, diflufenican e fluazifop-butil em amostras de águas dos rios Guarena e Almar, situados na Espanha. Clorotoluron foi o agrotóxico que apresentou maior frequência e maiores concentrações nas amostras (0,71 µg/L). Alaclor e fluazifop-butil não foram detectados.

Gomes *et al.* (2001) coletaram amostras de água de poços semi-artesiano, localizado na microbacia do Córrego Espreado, município de Ribeirão Preto/SP. Os resultados obtidos mostraram que o tebuthiuron esteve presente em todas as amostras analisadas, na faixa de concentração entre 0,03-0,09 µg/L, chegando a atingir valores próximos ao nível crítico para padrão de potabilidade estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (0,1 µg/L por agrotóxico e de 0,5 µg/L para agrotóxicos totais).

Estudos realizados por Filizola *et al.* (2002) em águas superficiais e subterrâneas, na região de Guaíra, São Paulo, detectaram os agrotóxicos captan, λ- cialotrina, clorotalonil e 4,4 diclorobenzofenona em concentrações variando de 0,2-5,66 µg/L.

Marques *et al.* (2002) analisaram amostras ambientais provenientes da barragem Boa Esperança, entre os Estados de Maranhão e Piauí. Os resultados indicaram presença de tricorfon e esfenvalato em concentrações variando de 7 a 35 µg/L.

Goufinopoulos *et al.* (2003) analisaram agrotóxicos organoclorados em águas superficiais do Norte da Grécia. Foram detectados os agrotóxicos hexaclorobenzeno (BHC), hexaclorociclohexano (os isômeros  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, e  $\delta$ - HCH), aldrin, dieldrin, isodrin, endrin, endrin aldeído, 4,4-DDT, 4,4 DDD, 4,4-DDE,  $\alpha$ - e  $\beta$ -endossulfan, endossulfan sulfato, heptacloro e heptacloro epóxido. Em alguns casos (principalmente HCH e aldrin) os níveis encontrados nas amostras foram superiores aos permitidos pela União Européia.

Rissato *et al.* (2004) detectaram presença dos agrotóxicos organoclorados BHC, endrin, endossulfan, aldrin, heptacloro e DDT em amostras de água de mananciais, água potável e solos. A análise das águas dos rios Batalha e Bauru, mostram que os agrotóxicos dieldrin (0,16-0,23 µg/L), endossulfan (0,15-0,81 µg/L), aldrin (0,36-0,44 µg/L) e heptacloro (0,03-0,18 µg/L) foram detectados em concentrações maiores que o estabelecido pela legislação de classificação dos corpos d'água. No entanto após o tratamento da água para abastecimento na região de Bauru-SP, todos os agrotóxicos se encontraram em níveis inferiores a 0,05 µg/L.

Hernandez-Homero *et al.* (2004) analisaram agrotóxicos organoclorados e organofosforados no Lago Pozuelos–Murillo situado no México, além de parâmetros físico-químicos. As análises das amostras mostraram presença de quatro compostos organoclorados (DDD, DDE, endrin e endossulfan I) e um organofosforado (clorpirifós).

Resíduos de carbofurano foram monitorados por Moreira *et al.* (2004) em área de produção de arroz. Nas amostras analisadas 30 dias pós-plantio, foram detectados níveis de resíduos de carbofurano da ordem de 10 a 20 µg/L em todos os pontos amostrados dentro da área agrícola até a desembocadura no Rio Paraíba do Sul. Aos 49 dias após aplicação, os níveis de carbofurano foram bem menores, da ordem de 1,0 µg/L ou inferiores ao limite de detecção do método utilizado. O estudo indica que a dissipação do carbofurano nas águas ocorre entre os 49 e 71 dias após a aplicação do agrotóxico.

Estudos realizados por Neto e Siqueira (2005) avaliaram o nível de contaminação do Reservatório Furnas- MG. De acordo com os resultados, em 10% das amostras foram encontrados diferentes agrotóxicos organofosforados, tais como malation (7,3 µg/L), pirimifós metílico (6,7 µg/L) e paration metil (12,3-27,4 µg/L).

Primel *et al.* (2005) monitoraram os herbicidas quinclorac, bentazona, 2,4 D, clomazone e propanil, utilizados na cultura de arroz, em 80 amostras de águas superficiais localizadas no

Rio Grande do Sul, durante o período entre 2001 e 2003. Os resultados das análises mostraram maior presença dos agrotóxicos clomazone e propanil.

Segundo Shukla *et al.* (2006) resíduos de agrotóxicos organoclorados também foram detectados em águas subterrâneas na cidade de Hyderabad, na Índia. Todas as amostras apresentaram contaminação pelos agrotóxicos DDT (0,15-0,19 µg/L), β-endossulfan (0,21-0,87 µg/L), α-endossulfan (1,34-2,14 µg/L) e lindano (0,68-1,38 µg/L).

Armas *et al.* (2007) monitoraram os herbicidas trifluralina, atrazina, simazina, clomazone, acetocloro, ametrina, isoxaflutol, pendimetalina, diurom, tebutiurum, hexazinona, sulfentrazone e glifosato na bacia do Rio Corumbataí, em São Paulo. Os agrotóxicos ametrina, atrazina e simazina foram os herbicidas presentes em níveis mais elevados, variando entre 0,7-2,9 µg/L, 0,6-2,7 µg/L, e 0,3-0,6 µg/L, respectivamente. Dentre as triazinas, a ametrina é a que apresenta maior solubilidade em água e menor tendência de ser adsorvida ao solo, em oposição à Simazina, que apresenta menor mobilidade. Segundo o autor, as triazinas ainda são, no mundo todo, os herbicidas mais presentes nas águas superficiais e subterrâneas, vindo a representar 80,7% dos contaminantes encontrados em mais de 100 mil amostras de água superficial e subterrânea analisadas na Alemanha Ocidental, sendo a atrazina responsável por 59,7% dos casos.

Barreto (2006) analisou atrazina, simazina e paration metil em águas de poços no município de Tianguá, no Estado do Ceará. Os resultados indicaram que dentre as 153 amostras analisadas durante a pesquisa, foi constatada a presença desses resíduos em 126 amostras, o que representa 82% do total. Cerca de 54% das determinações se encontravam em desacordo com o estabelecido pela Portaria 518/2004 do MS e pela Resolução 357/2005 do CONAMA.

Marchesan *et al.* (2007) analisaram os herbicidas clomazone, propanil e quinclorac nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim, localizados no Estado do Rio Grande do Sul, durante o período do cultivo do arroz. Foi detectada a presença de pelo menos um herbicida em 41% das amostras no rio Vacacaí e 33% das amostras no rio Vacacaí Mirim. O herbicida Clomazone, foi detectado com maior frequência nos dois rios. A quantidade de herbicida nas águas dos rios foi dependente do regime de chuva.

Hildebrandt *et al.* (2008) realizaram programa de monitoramento para determinar impacto causado por 8 agrotóxicos na qualidade de águas superficiais e subterrâneas, situados no Norte da Espanha. Triazinas e seus metabólitos foram monitorados durante 18 meses em 63 localidades. A frequência dos agrotóxicos analisados, considerando águas superficiais e

subterrâneas foram: atrazina > desetilatrazina > simazina > desetilsimazina > metolaclor > desetilterbutilazina > terbutilazina > metalaxyl. Considerando o resultado total, somente 12% das amostras apresentaram níveis de agrotóxicos acima do permitido pela União Européia (0,1 ug/L).

Vryzas *et al.* (2009) monitoraram 147 compostos em águas superficiais situadas no nordeste da Grécia durante 1999-2007. Dos 28 compostos encontrados, os agrotóxicos com aplicação no solo foram os mais frequentemente detectados. Os agrotóxicos mais comumente detectados em águas de rios foram atrazina, desetilatrazina, alacloro, trifluralina, prometrina, molinato, carbofuran, carbaril e diazinon.

Wittmer *et al.* (2010) estudaram a dinâmica dos agrotóxicos em águas superficiais. Foram analisadas 23 substâncias em 600 amostras, as quais indicaram cinco tipos diferentes de padrões de concentração de agrotóxicos: (a) compostos que mostraram elevada concentração durante todo ano, indicando influência doméstica; (b) compostos que apresentaram elevada concentração associados a eventos pluviométricos ocorridos em áreas urbanas; (c) compostos que apresentaram elevada concentração associado a eventos pluviométrico ocorridos em áreas agrícolas; (d) compostos que mostraram picos imprevisíveis, causados provavelmente por disposição inadequada de resíduos; (e) compostos aplicados em grandes quantidades mas que não foram detectados no estudo.

Estudo realizado pela COGERH (2009) foi divulgado recentemente, caracterizando os aquíferos da bacia Potiguar, como objetivo de identificar e qualificar as principais propriedades das águas subterrâneas, através de parâmetros hidroquímicos e hidrogeológicos. Foram analisados diferentes tipos de agrotóxicos em 10 amostras de água, durante os meses de Junho/2008 e outubro/2008. Os resultados indicaram presença dos agrotóxicos ciromazina, diazinona, fluriazol, propiconazol e ametrina em cinco amostras, verificando-se que maiores níveis foram detectados no período chuvoso.

A TABELA 4 apresenta uma síntese das contaminações dos recursos hídricos pelos diferentes tipos de agrotóxicos, verificadas por diversos autores, nos últimos anos.

**TABELA 4-** Estudos sobre a investigação da presença de agrotóxicos em recursos hídricos de diferentes regiões.

<b>Autor</b>	<b>Agrotóxicos Detectados</b>	<b>Tipo aquífero</b>	<b>Localidade</b>
Martizes <i>et al.</i> (2000)	Clorotoluron, Atrazina, Terbutrin, Alaclor, Diflufenican, Fluazifop-butil	Superficial	Rios Guarena e Almar, Espanha
Gomes <i>et al.</i> (2001)	Tebuthiuron	Subterrânea	Córrego Espreado, Ribeirão Preto/SP
Filizola <i>et al.</i> (2002)	Captan, $\lambda$ -cialotrina, clorotalonil, 4,4 Diclorobenzofenona	Superficial e Subterrânea	Guairá, SP- Brasil
Marques <i>et al.</i> (2002)	Triclorfon e Esfenvalato	Superficial	Barragem Boa Esperança, PI/MA-Brasil.
Goufinopoulos (2003)	BHC, HCH, Aldrin, Dieldrin, Isodrin, Endrin, DDT, DDE, endossulfan, heptacloro	Superficial	Norte da Grécia
Rissato <i>et al.</i> (2004)	BHC, Endrin, Endossulfan, Aldrin, Heptacloro, DDT	Superficial e Subterrânea	Rios Batalha e Bauru, SP-Brasil
Hernandez-Homero <i>et al.</i> (2004)	DDD, DDE, Endrin, Endossulfan, Clorpirifós	Superficial	Lago Pozuelos-Murillo, México.
Moreira <i>et al.</i> (2004)	Carbofurano	Superficial	Rio Paraíba do Sul, SP-Brasil
Neto e Siqueira (2005)	Malation, Pirimifós Metílico e Paration Metil	Superficial	Reservatório Furnas, MG-Brasil
Primel <i>et al.</i> (2005)	2,4 D, Bentazona, Clomazone, Quincloraq, Propanil	Superficial	Rio Vacacaí e Vacacaí Mirim, RS - Brasil
Shukla <i>et al.</i> (2006)	DDT, Endossulfan e Lindano	Subterrânea	Hyderabad, Índia
Armas <i>et al.</i> (2007)	Ametrina, Atrazina e Simazina	Superficial	Rio Corumbataí
Barreto (2006)	Atrazina	Subterrânea	Tiangua, Ceará
Marchezan <i>et al.</i> (2007)	Clomazone, Quincloraq, Propanil	Superficial	Rio Vacacaí e Vacacaí Mirim, RS - Brasil
Hildebrand <i>et al.</i> (2008)	Atrazina, Desetilatrizina, Simazina, Desetilsimazina, Metolaclor, Desetilterbutilazina, Terbutilazina, Metalaxyl.	Superficial e Subterrânea	Norte da Espanha
Vryzas <i>et al.</i> (2009)	Atrazina, Desetilatrizina, Alacloro, Trifluralin, Prometryne, Molinato, Carbofuran, Carbaryl e Diazinon.	Superficial	Nordeste da Grécia
Wittmer <i>et al.</i> (2010)	Diazinon, Atrazina, Diuron	Superficial	Bacia do Planalto Suíço, Suíça

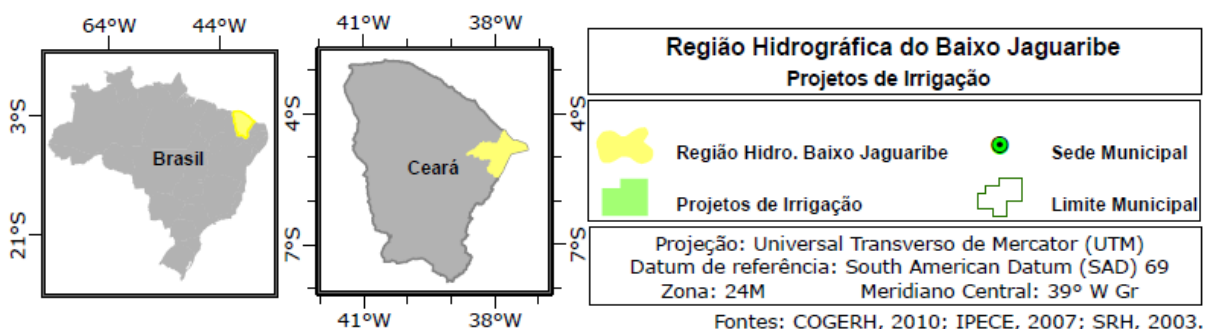
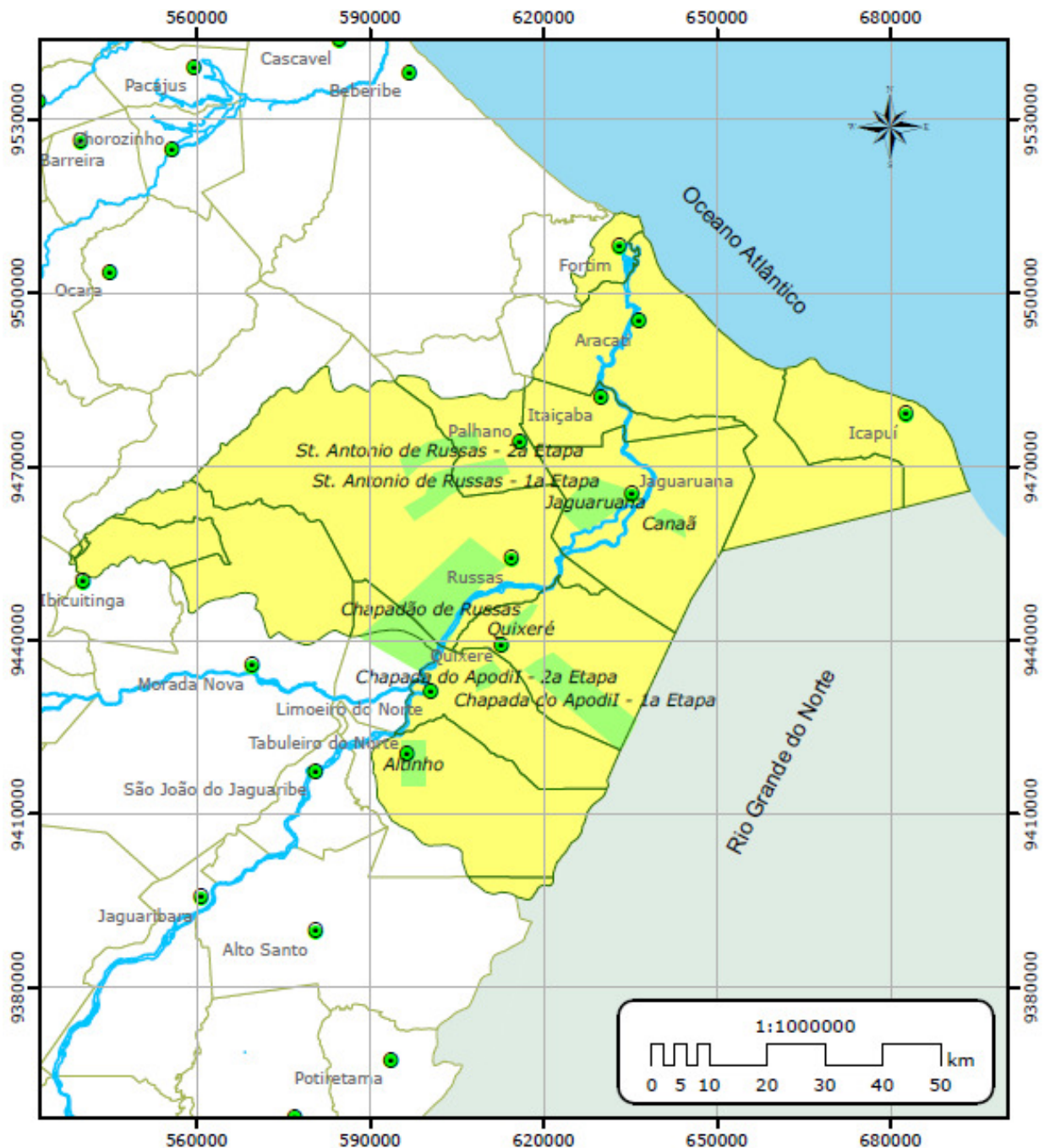
Fonte: Elaborado pela pesquisadora.

### **3.6. Perímetros Irrigados na região do Baixo-Jaguaribe-CE e o uso intensivo de agrotóxicos**

O desenvolvimento da Agricultura Irrigada no Ceará, nos últimos anos, vem sendo satisfatório, o que lhe insere definitivamente no cenário nacional de produção e exportação de frutas. Entre o período de 1999-2005 passou de 17.959 hectares de área plantada para 29.630 hectares, representando um incremento de 65% da área (Instituto Agropolos do Ceará, 2006).

A sub-bacia do Baixo Jaguaribe localiza-se na porção oriental do Estado do Ceará limitando-se com o Estado do Rio Grande do Norte a leste, o Oceano Atlântico ao norte, as Bacias Metropolitanas à oeste e ao sul e sudoeste com as sub-bacias do Médio Jaguaribe e Banabuiú, respectivamente.

A região do Baixo Jaguaribe representa uma das principais áreas de fruticultura do Estado do Ceará e é composta pelos municípios cearenses de Alto Santo, Ibicuitinga, Itaiçaba, Jaguaretama, Jaguaribara, Jaguaruana, Limoeiro do Norte, Morada Nova, Palhano, Quixeré, Russas, São João do Jaguaribe, Tabuleiro do Norte (Ceará, 2009). Nela encontra-se inserido importantes Perímetros Públicos de Irrigação, tais como o Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, Santo Antônio de Russas e Jaguaruana. A FIGURA 5 mostra a localização da sub-bacia do Jaguaribe e os principais perímetros de irrigação.

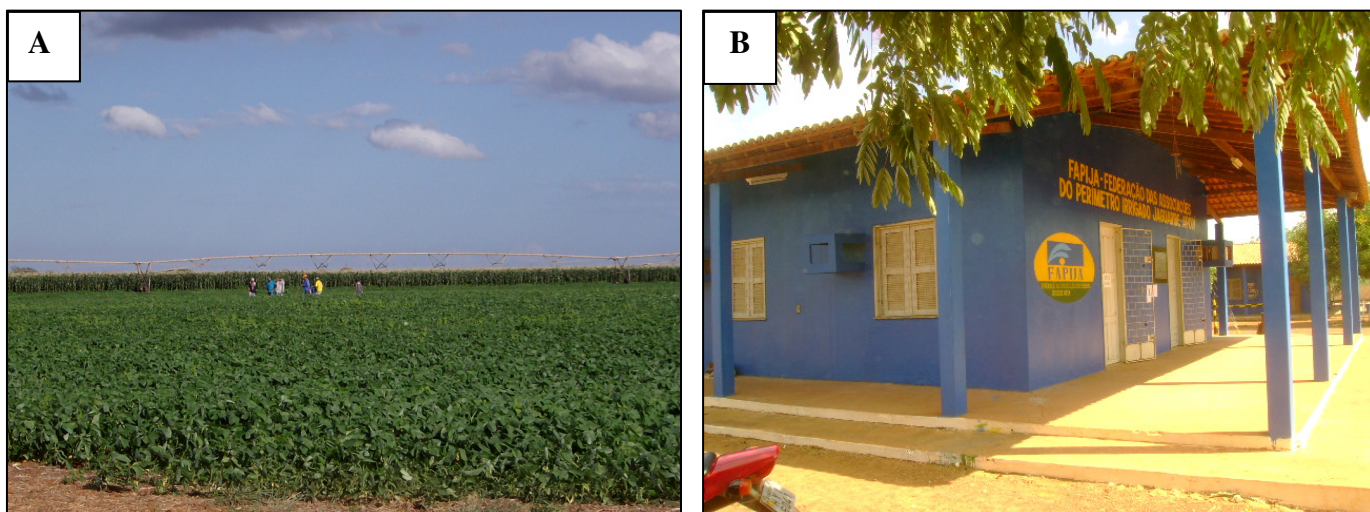


**FIGURA 5** - Sub-bacia do Baixo Jaguaribe e localização dos principais perímetros irrigados (Fonte: Elaborado pela COGERH).



O Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, ilustrado na FIGURA 6A, é considerado o perímetro mais avançado do Estado do Ceará. Na parte cearense da Chapada do Apodi a atividade de agricultura irrigada começou no final da década de 80, por meio do Projeto FAPIJA, financiado pelo Governo Federal. A FAPIJA é atualmente responsável pela administração, organização, operação e manutenção da infraestrutura de irrigação do perímetro (FIGURA 6B).

A produtividade do arranjo é bastante satisfatória devido a diversos fatores como, por exemplo, a elevada qualidade do solo, a existência de sol o ano inteiro, a disponibilidade de água do Rio Jaguaribe, uso de tecnologia adequada etc. São cultivados uva, acerola, manga, caju, maracujá, abacaxi, melão, tomate, milho, feijão, algodão, banana, capim (sorgo) e limão. O método de irrigação utilizado é por pivô central



**FIGURA 6-** Perímetro Irrigado Jaguaribe Apodi (A) e FAPIJA (B) (Fonte: Acervo da pesquisa).

Nas últimas décadas, se instalaram na região do perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, algumas médias e grandes empresas associadas ao agronegócio da fruticultura, que conduzem uma forte expansão da área agrícola da Chapada. Alguns municípios destacam pela produção de frutas, a exemplo de Quixeré, grande produtor de melão, como mostra a TABELA 5. Na região a produção de melão lidera, chegando a ser cerca de treze (13) vezes maior que a cultura da melancia, segunda maior produzida (PESSOA, 2010)

**TABELA 5** - Perfil da agricultura do município de Quixeré, em 2008.

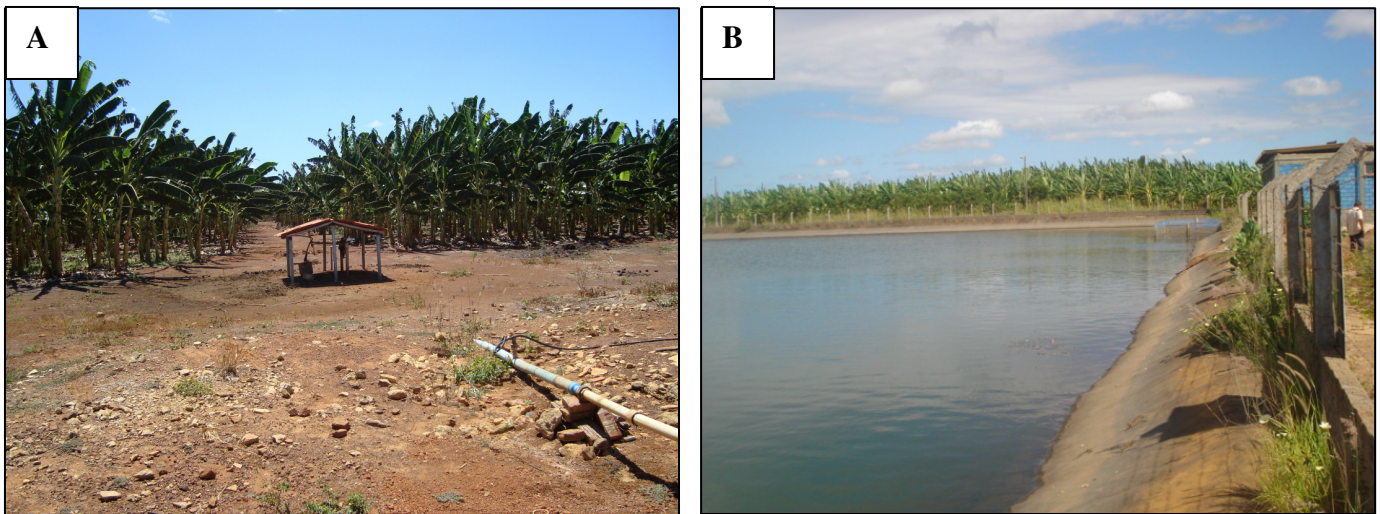
<b>Cultura</b>	<b>Quantidade (ton.)</b>	<b>Área plantada (hectares)</b>	<b>Valor da produção (R\$)</b>
Arroz (em casca)	900	150	668.000
Feijão (em grão)	288	360	504.000
Melancia	6.000	200	1.800.000
Melão	78.000	3120	89.310.000
Milho	428	354	246.000
Sorgo	147	70	59.000
Tomate	160	4	84.000

Fonte: Pessoa, 2010.

Estudos divulgados recentemente, envolvendo os aspectos sociais e toxicológicos, mostram os impactos da modernidade agrícola na saúde dos agricultores da região do Baixo Jaguaribe (MARINHO, 2010; PESSOA, 2010). Diversas reportagens têm sido divulgadas freqüentemente pela imprensa, relatando o problema da suposta contaminação por agrotóxicos, o qual vem preocupando comunidades da Chapada do Apodi (JUNIOR, 2008; 2009, 2010, 2011; CARTA CAPITAL, 2010; FERNANDES, 2009; RIGOTTO, 2011a).

Pelo menos cinco comunidades da localidade são abastecidas com água de um dos 15 reservatórios do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, através do Canal do DIJA, apropriadas para o consumo agrícola. De acordo com técnicos do Sistema Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) de Limoeiro, o sistema de captação é feito de forma segura no reservatório, passando por tratamento através de processos de filtração e cloração (JUNIOR, 2008).

No entanto, muitos dos poços e reservatórios, encontram-se situados nas proximidades das lavouras, as quais utilizam pulverizadores contendo os agrotóxicos a serem espalhados nas plantações da área, como pode ser verificado nas FIGURAS 7A e 7B. A situação se torna mais crítica caso esteja realmente havendo uso inadequado dos produtos e estes estejam prejudicando a saúde da população.



**FIGURA 7** - Proximidade dos poços (A) e reservatórios do DIJA (B) com as plantações de banana (Fonte: Acervo da pesquisa).

Segundo Rigoto (2010), durante o período de 2000-2006, verificou-se um aumento da incidência de câncer entre os trabalhadores rurais do Estado do Ceará. Para obtenção do número de casos esperados, foram calculadas as proporções de casos por localização anatômica de câncer, de acordo com a faixa etária. Segundo dados obtidos no Instituto de Câncer do Ceará (ICC), casos de câncer nos testículos, pênis e leucemias foram os que apresentaram maiores índices. Dados da 10ª Célula Regional de Saúde (CERES), mostram que em 2002, só no município de Limoeiro do Norte foram registrados 37 óbitos por neoplasias, aumentando para 56 no ano de 2006 (JUNIOR, 2008). Isso tem se tornado preocupante aos órgãos públicos de saúde e a população do Estado.

### **+3.7. Modelos para análise do potencial de contaminação de aquíferos**

Técnicas de triagem e índices para avaliação da lixiviação e transporte de agrotóxicos têm sido propostos como estágio inicial para indicar o potencial do impacto dessas substâncias no ambiente, podendo ser aplicados em avaliações de risco de contaminação da água subterrânea ou superficial (STEHLE *et al.*, 2011). Essas técnicas contemplam parâmetros físico-químicos das moléculas, as quais influenciam diretamente na dinâmica desses resíduos no meio ambiente. Características do solo e do sistema aquático também afetam a dissipação e degradação dos agrotóxicos.

Alguns modelos têm sido freqüentemente utilizados para avaliar o potencial de lixiviação dos agrotóxicos e a vulnerabilidade de águas subterrâneas, tais como screening da EPA, índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score), LIX (screening leachability index), LEACH (leaching index), fator de atenuação (AF) e retardamento (RF) (BARCELÓ e HENNION, 1997; LOURENCETTI *et al.*, 2007; ANDRADE *et al.*, 2011). Esses modelos revelam, com base nas propriedades dos agrotóxicos, quais os princípios ativos serão mais facilmente transportados aos aquíferos subterrâneos. Frequentemente os agrotóxicos detectados nos aquíferos, através de programas de monitoramento, possuem índice de GUS maiores que 2.8 (GUSTAFSON, 1989).

Já o método proposto por GOSS (1992), se baseia na solubilidade em água, coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo ( $K_{oc}$ ), e meia-vida no solo (DT50) e indica quais os agrotóxicos que poderão ser transportados aos aquíferos superficiais, podendo estar associado ao sedimento ou dissolvido em água

Alguns modelos vêm sendo utilizados juntamente com sistemas de informações geográficas, em escala regional, para avaliar, de forma preliminar, a vulnerabilidade de contaminação da água subterrânea por fontes de poluição não pontuais (BARBALHO e CAMPOS, 2010).

Brito *et al.* (2001) realizou avaliação preliminar de agrotóxicos aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros no nordeste brasileiro, quanto ao risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas utilizando os critérios da EPA, o índice de GUS e o método de GOSS. De acordo com os resultados obtidos os agrotóxicos tetradifon, triclorfon,  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan, sulfato de endosulfan e glifosato apresentaram potencial de contaminação das águas os quais exigem monitoramento.

Pesquisas realizadas por Dores e Freire (2001) mostraram que dentre os agrotóxicos usados em áreas agrícolas próximas à cidade de Primavera do Leste, Mato Grosso, aqueles que possuem maior mobilidade no ambiente foram: metomil, triadimefon, atrazina, metribuzina, simazina, clorimuron etil, imazetapir, flumetsulan, fomesafen, glifosato e metolaclor.

Ferracini *et al.* (2001) analisaram o potencial de contaminação das águas subterrâneas e superficiais do submédio Rio São Francisco por agrotóxicos aplicados nas culturas de manga e uva, mediante critérios da EPA, do índice de GUS e critérios propostos por GOSS. Os resultados indicam que, dentre os agrotóxicos usados, os que apresentam maior mobilidade no ambiente são: benomil, dimetoato, diuron, fenarimol, fention, glifosato, iprodione, mancozeb,

maneb, metalaxil, metamidofós, metomil, monocrotofós, paclobutrazol, ploclofaz, paraquat, tebuconazole, tiofanato metil e triclorfon.

Estudos realizados por Gomes *et al.* (2001) comprovaram que herbicida tebuthiuron apresentava alto potencial de lixiviação, o qual foi confirmado através de análises do agrotóxico em amostras de água potável.

Gramatica e Guado (2002) aplicaram modelos de LIN (leaching index) e VIN (volatility index) para verificar a tendência de agrotóxicos em diferentes matrizes ambientais.

Papa *et al.* (2004) através de projeto realizado pela União Européia, monitoraram 71 agrotóxicos orgânicos para avaliar o potencial de lixiviação. Em sua pesquisa foram aplicados os modelos de LEACH modificado, LIN e GLI (Global Leachability Index).

Primel *et al.* (2005) avaliou o risco de poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do RS, usando para esta avaliação os critérios de “screening” da EPA; o índice GUS e o método de GOSS, além de comparar esta avaliação teórica com os resultados obtidos das análises de amostras de águas de rios. Os autores concluíram que os herbicidas clomazone e propanil indicaram alto potencial de poluição a águas superficiais porque podem ser transportados dissolvidos em água. Quanto ao transporte no sedimento em suspensão, os herbicidas clomazone, 2,4-D e propanil indicam baixo potencial de poluição de águas de superfície, e o bentazona e quinclorac indicam um potencial médio de poluição dessas águas. A aplicação dos modelos para águas subterrâneas verificou-se que bentazona e clomazone podem ser considerados contaminantes em potencial, propanil como não contaminante, 2,4-D de transição e quinclorac inconclusivo.

Lourencetti *et al.* (2005) compararam alguns modelos descritos na literatura (critérios de screening da EPA, índices GUS, LIX e modelos RF, AF e TLPI) para avaliação do potencial de lixiviação de agrotóxicos e a possibilidade de contaminação de água subterrânea. A aplicação e a comparação dos modelos foram realizadas a partir de dados da literatura (propriedades físico-química dos agrotóxicos, propriedades do solo e condições climáticas) para nove herbicidas (2,4-D, alaclor, atrazina, clomazona, fluazifop-p-butílico, metribuzim, picloram, simazina, trifluralina) registrados e mais usados na cultura de cana-de-açúcar no Brasil. Os resultados de potencial de lixiviação obtidos foram concordantes, exceto para alguns herbicidas empregados no cultivo da cana-de-açúcar. Segundo os autores, essas diferenças são justificadas pelas singularidades e limitações inerentes à concepção de cada método.

Marques *et al.* (2007) avaliaram-se diversos ingredientes ativos dos agrotóxicos mais usados na região mais usada na agricultura da bacia do rio Ribeira de Iguape, utilizando-se

os critérios de “screening” da EPA, combinados com índice de GUS e método de GOSS. Quase todos os agrotóxicos avaliados apresentaram alguma mobilidade ambiental, à exceção dos terbufos e carbaril.

Cabrera *et al.* (2008) avaliaram o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, localizados nas cidades de Rio Grande e de Santa Vitória do Palmar, no Rio Grande do Sul–RS, onde uma das atividades predominantes é o cultivo de arroz irrigado. No estudo foram utilizados três critérios: o critério de *Screening* da EPA, o índice de GUS e a aplicação do Método de GOSS. Tais análises contribuíram na elaboração de um planejamento para estudos de monitoramentos de pesticidas em água na região minimizando custo e tempo para o seu desenvolvimento.

Andrade *et al.* (2011) verificaram em seu estudo que o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas deve ser considerado, visto que dos princípios ativos estudados 26,3% se apresentaram com maiores chances de contaminação de águas superficiais pelo método de GOSS, considerando os dois meios de transporte (dissolvido em água e associado ao sedimento). Considerando a análise segundo os critérios GUS e EPA, 36,8% dos ingredientes se apresentaram como potenciais contaminantes de águas subterrâneas.

Resultados gerados por essas investigações podem ser utilizados para prever a possibilidade de contaminação das águas, assim como fornecer subsídios para planejamento e implantação de políticas públicas pelos órgãos governamentais (LOURENCETTI *et al.*, 2007). Esses modelos têm sido ferramentas valiosas para avaliações simplificadas do comportamento dos agrotóxicos no ambiente.

### **3.8. Determinação de resíduos de agrotóxicos em água**

#### **3.8.1. Validação de métodos cromatográficos**

Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominado validação.

Segundo Lanças (2004), a validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência. Órgãos como ANVISA e INMETRO, exigem o item

validação de métodos analíticos como um requisito fundamental no credenciamento para qualidade assegurada e demonstração de competência técnica (SOARES, 2001).

Os parâmetros analíticos normalmente encontrados para validação de métodos de separação são: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação e robustez (LANÇAS, 2004).

A seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, as substâncias em análise na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa. A seletividade avalia o grau de interferência de espécies como outro ingrediente ativo, excipientes, impurezas e produtos de degradação, bem como outros compostos de propriedades similares que possam estar presentes. A seletividade garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse. Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas (RIBANI *et al.*, 2004).

Segundo Brito *et al.* (2003) a linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito, dentro de um determinado intervalo especificado. A busca pela linearidade na curva de calibração está na obtenção de resultados em proporção direta às concentrações da substância a ser analisada. A linearidade deve ser ajustada matematicamente por regressão linear para obtenção dos coeficientes angular, linear, além do coeficiente de correlação. Um coeficiente de correlação maior que 0,99 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. Segundo Ribani *et al.* (2004) para análise de resíduos, recomenda-se que os pontos da curva analítica devem ser igualmente espaçados sobre a faixa de concentração de interesse e que esta faixa compreenda 50–150% do valor esperado.

A precisão reflete a concordância entre vários valores experimentais obtidos e quanto menor for a amplitude das medidas, maior será a precisão. Esta medida reflete a tendência de maior ou menor desvio entre os resultados dos ensaios, a qual pode ser expressa pelo desvio padrão (SD) da série de valores de um experimento ou pelo respectivo coeficiente de variação (CV). Já a exatidão consiste no grau de concordância entre o resultado de uma medida e um valor verdadeiro de um mensurando. A exatidão traduz a concordância dos valores experimentais com o valor verdadeiro (LANÇAS, 2004).

Ribani *et al.* (2004) diferencia os conceitos de repetibilidade e reprodutibilidade. A repetibilidade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as

mesmas condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo. Para a repetibilidade, o INMETRO recomenda sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão. Já a reprodutibilidade consiste no grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas (mudança de operador, local, equipamentos, etc.).

O limite de detecção (LD) pode ser definido como o menor valor detectado com uma precisão aceitável, em função do ruído do equipamento (com relação sinal:ruído 3:1). Neste caso é chamado de limite de detecção do equipamento, a qual representa a concentração do analito que produz sinal de três vezes maior que o nível de ruído do branco. O Limite de detecção do método é definido como a concentração mínima de substância medida na amostra e limite de quantificação (LQ) corresponde ao menor valor determinado com confiabilidade analítica definida, em que o analito esteja dentro da sensibilidade normal do equipamento ou da técnica (BRITO *et al.*, 2003).

Outro parâmetro importante de ser validado é a robustez, definida como a suscetibilidade de um método em responder a pequenas alterações das condições experimentais (armazenamento, composição da amostra, entre outras).

Além disso, segundo a NBR ISO 17025, os cálculos da incerteza de medição devem ser incluídos nos procedimentos analíticos, para garantir a faixa de confiabilidade dos resultados obtidos.

### 3.8.2. Métodos de Detecção e Extração de agrotóxicos em água

A cromatografia consiste em uma técnica de separação de misturas complexas, a qual vem sendo bastante aplicada para análise de resíduo de agrotóxicos em diferentes matrizes devido sua alta precisão e sensibilidade (BRITO, 2003).

A cromatografia gasosa (GC) é indicada para análise de agrotóxicos voláteis e termoestáveis, os quais podem ser identificados e quantificados através de diferentes detectores, tais como Detector Captura de elétrons (ECD), Detector de nitrogênio e fósforo (NPD) e Detector fotométrico de chama (PID) (LANÇAS, 2000).

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é usada para separar e identificar substâncias termo-sensíveis, não voláteis e de alta polaridade. Os detectores UV-Vis, DAD são geralmente os mais utilizados, os quais se baseiam na absorção de energia da amostra em



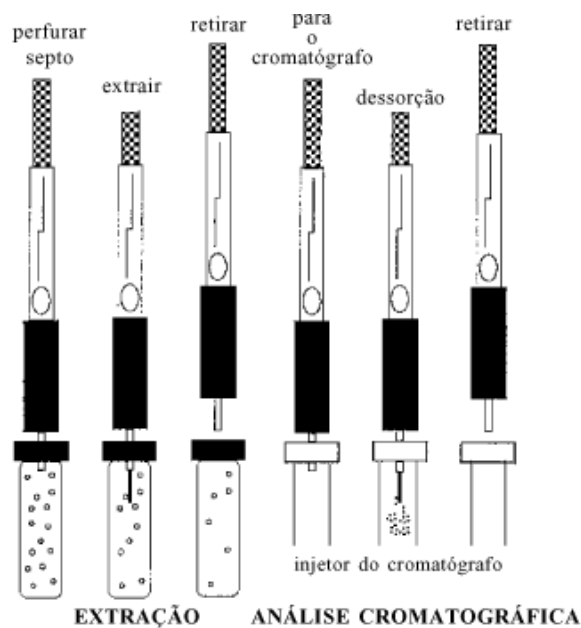
determinado comprimento de onda. Detectores fluorescência também podem ser aplicados em algumas classes específicas de agrotóxicos (CIOLA, 1998).

Atualmente, uma técnica de detecção muito utilizada é a cromatografia acoplada ao detector de massas (GC-MS e LC-MS/MS) (BECEIRO-GONZALES *et al.*, 2007; HIEMSTRA E KOK, 2007; POLATI *et al.*, 2006; KMELLARA *et al.*, 2011). A vantagem da técnica é a capacidade de identificação do composto através do espectro de massa do composto, característico de cada substância. Métodos multirresíduos utilizando esse tipo de detector tem sido cada vez mais aplicada devido a possibilidade de se determinar uma grande diversidade de agrotóxicos em uma única análise (PIZZUTTI *et al.*, 2007; ALDER *et al.*, 2006).

Diferentes técnicas de extração são empregadas em metodologias para determinação de resíduos de agrotóxicos em matrizes aquosas, dentre elas, extração líquido-líquido (ELL) ou extração em fase sólida (SPE) (WELL e YU, 2000; APHA, 2005). Geralmente métodos de extração em fase sólida são preferíveis, por utilizar pequenos volumes de solvente e pela capacidade de recuperação de diferentes classes de agrotóxicos (SABIK *et al.*, 2000; JANSSON *et al.*, 2010). No entanto para se atingir o nível de concentração detectável no cromatógrafo, pode ser necessário a utilização de grandes volumes de amostra, tornando algumas metodologias de análises tediosas e morosas.

Além disso, devido a grande diversidade de grupos químicos dos princípios ativos, muitas vezes métodos convencionais de extração precisam ser adaptados e otimizados para grupos particulares de agrotóxicos. Algumas classes menos usuais ou registradas recentemente, como os neocorticóides e espinosinas, possuem informações limitadas sobre a quantificação desses compostos em água.

Uma técnica que tem sido muito utilizada para extração e pré-concentração de contaminantes é a microextração em fase sólida (SPME), desenvolvida pelo grupo de Pawliszyn, a partir de 1989 (PAWLISZYN, 1997; TOMKINS E ILGNER, 2002; LI *et al.*, 2010). A SPME é um método moderno, simples e rápido, que tem sido aplicado para determinação de micropoluentes, incluindo compostos orgânicos voláteis, agrotóxicos, fenóis, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS). A técnica consiste na extração dos analitos em uma fibra de sílica coberta com uma camada de adsorvente, o qual é exposta diretamente na amostra ou no modo headspace, como mostra a FIGURA 8. Após o tempo de equilíbrio a fibra é introduzida do cromatógrafo gasoso para dessorção térmica do analito (BARRIONUEVO E LANÇAS, 2001).



**FIGURA 8-** Técnica de Microextração em Fase sólida para análise de micropoluentes (Fonte: Valente e Augusto, 2000).

A otimização do processo de SPME consiste principalmente de alguns aspectos tais como: seleção do tipo e espessura da fibra; determinação do tempo de exposição do analito na fibra para atingir o equilíbrio; influência do volume de amostra; tempo e temperatura de dessorção (DUGAY, 1998; BARRIONUEVO E LANÇAS, 2001).

Silva *et al.* (1999) utilizaram a técnica de SPME para extração de agrotóxicos organofosforados em água usando fibra PDMS 100µm e detecção por GC-MS. Foi utilizado um volume de 16 mL de amostra, tempo de extração de 25 minutos e 5 minutos de dessorção dos analitos. Em sua pesquisa foi realizada a validação do método, através da determinação de parâmetros como limite de detecção, precisão e faixa de linearidade. Foram feitas análises de amostras de água de rios os quais abastecem Belo Horizonte e municípios vizinhos, porém os agrotóxicos analisados não foram detectados.

Boussahel *et al.* (2002) analisaram agrotóxicos organoclorados com detecção por GC-ECD através da técnica de SPME utilizando fibra PDMS 100 µm, com agitação sob imersão em banho ultrassônico. Em sua pesquisa obteve boa reprodutibilidade, baixos limites de detecção e ampla faixa de linearidade para análise de amostras de água.

Tomkins e Ilgner (2002) determinaram atrazina e quatro agrotóxicos organofosforados (malation, paration, supona e ention) por SPME e detecção por GC-MS através de modo de monitoramento do íon-seletivo (SIM). A performance do método foi avaliada em águas

subterrâneas fortificadas com concentrações conhecidas dos analitos. O método mostrou ser rápido (aproximadamente 30 min) e sensível para os compostos analisados.

Sakamoto e Tsutsumi (2004) avaliaram método de extração por SPME para 174 agrotóxicos de diferentes classes, utilizando diferentes temperaturas por headspace. Diagramas do *log* do coeficiente de partição octanol água (*K<sub>ow</sub>*) e da pressão de vapor foram utilizados para classificar a volatilidade dos agrotóxicos. Diferentes parâmetros foram estudados, tais como temperatura de extração (30-100°C), tempo de extração (10-60 min), tipos de fibra (PA, PDMS, PDMS/DVB, carbowax/DVB e carboxen/PDMS) e adição de sal. De acordo com os resultados, 158 dos 174 agrotóxicos puderam ser detectados na concentração de 10µg/L em água pura. Os outros 16 não foram detectados em nenhuma das condições estudadas.

Dong *et al.* (2005) otimizaram condições de um método de SPME para determinação de 11 agrotóxicos organoclorados por headspace, utilizando fibra porosa sol-gel de polimetilfenilvinilsiloxano. A análise foi conduzida usando cromatógrafo gasoso, com detector captura de elétrons (GC-ECD). O limite de detecção variou entre 0,835 – 13 ng/L, recuperação entre 71,5-115,5% e desvios padrões relativos em torno de 11,8% foram obtidos, mostrando boa precisão do método.

Mmualefe *et al.* (2009) avaliaram extração de agrotóxicos por SPME, em amostras de água do Delat Okavanc - África do Sul, com detecção por cromatografia gasosa, acoplada a detector ECD e MS. O método de extração foi otimizado em relação ao tipo de fibra, modo e tempo de extração, força iônica e agitação. Os agrotóxicos hexachlorobenzeno (HCB), trans-clordano, 4,4'-DDD e 4,4'-DDE foram detectados nas amostras aquosas em concentrações superiores a 0,1 µg/L, limite máximo estabelecido pela UE.

Menezes Filho *et al.* (2010) utilizaram técnica de SPME com imersão direta, para análise de 16 agrotóxicos de diferentes grupos (organofosforados, piretróides, imidazoles, estrobilurinas, carbamato, tetrazina e triazole) e detecção por GC-MS, modo SIM. A temperatura foi ajustada para 50°C durante 30 min, sob agitação (250 rpm). A dessorção dos analitos foi realizada durante 5 min, a 280°C. A linearidade foi obtida na faixa entre 0,05-250 ng/L. Os limites de detecção e quantificação foram obtidos na faixa de 0,02-0,3 ng/L e 0,05-1,0 ng/L, respectivamente. Os desvios padrões relativos variaram entre 3,6-13,6% e recuperações entre 70,2-108,5%, mostrando boa eficiência do método.

Passeport *et al.* (2010) desenvolveram um método multirresíduo por SPME /GC- MS para 16 agrotóxicos de diferentes grupos químicos, incluindo difenil éter, triazinas, uréia, acetamidas, benzofurano, tiocarbamato, carboxamida, piridina, cloronitrila, piperedina e

azólicos. O método foi otimizado através da temperatura e tempo de extração, temperatura de dessorção e adição de NaCl. Os Limites de Quantificação foram na faixa de 0,05-0,5µg/L e a recuperação 75-140%. Cálculos de incerteza foram determinados através de parâmetros reprodutibilidade, repetibilidade e resolução.

Um novo tipo de fibra de SPME formada de nanotubos de carbono/ polipirrole, obtido por método eletroquímico, foi desenvolvido na pesquisa de Chen *et al.* (2011). De acordo com os seus resultados, a fibra apresentou maior eficiência na extração de agrotóxicos piretróides em água do que as fibras PDMS e PDMS/DVB.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. Área de estudo: Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE**

O Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi está localizado na Chapada do Apodi, no Estado do Ceará, entre os municípios de Limoeiro do Norte e Quixeré. O perímetro irrigado iniciou sua implantação em 1987, e os serviços de administração, operação e manutenção da infraestrutura de uso comum tiveram seu início no ano de 1989.

A área possui precipitação média anual de 772 mm, registrando-se uma distribuição de chuvas muito irregular, através dos anos. Em virtude da baixa latitude e ausência de fatores geográficos influenciadores, a temperatura da área em estudo apresenta-se com baixa variação anual, com média em torno de 28,5 °C. A velocidade média anual do vento é em torno de 7,5 m/s e a umidade relativa média é de 62%. A evaporação é bastante elevada devido as condições climáticas da região (DNOCS, 2011).

Na área do perímetro irrigado são encontrados diversos tipos de solos, destacando-se o cambisol, o podzólico, e o litólico eutrófico. As características do calcário da chapada são as presenças de muscovita como impureza, calcita, dolomita, mica, vermiculita e esmetita. Vale ressaltar que solos derivados de calcários são geralmente avermelhados e argilosos (NUNES, 2006). A vegetação primitiva é caatinga hiperxerófila, predominantemente arbustiva, menos densa, com indivíduos de porte baixo espinhentos e cujas folhas na época seca caem totalmente (NUNES, 2006).

Uma das principais fontes de abastecimento de água da região é a Barragem de Pedrinhas (FIGURA 9), construída no braço direito do Rio Jaguaribe, denominado Rio Quixeré. Imediatamente a montante da Barragem Pedrinhas há um canal de captação (FIGURA 10), com comprimento aproximado de 150 m em direção normal ao curso do rio, terminando na Estação de Bombeamento Principal (FIGURA 11). A Estação de Bombeamento Principal possui um conjunto de motor-bomba que tem a função de captar água da Barragem de Pedrinhas para o Canal do DIJA (FIGURA 12). Esse canal foi construído inicialmente com a finalidade de abastecimento de água para o Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, no entanto também tem sido utilizado para consumo humano.

O Canal do DIJA possui aproximadamente 14,6 km de comprimento, 1,5 m de diâmetro e 2,5 m de profundidade e consiste de canal aberto, revestido de concreto simples e contém ao longo de sua extensão aproximadamente 15 reservatórios de água.



**FIGURA 9** – Barragem de Pedrinhas, no município de Limoeiro do Norte, CE (Fonte: Acervo da pesquisa).



**FIGURA 10**- Canal de captação para estação de bombeamento principal (Fonte: Acervo da pesquisa).



**FIGURA 11** – Estação de bombeamento principal (Fonte: Acervo da pesquisa).



**FIGURA 12** - Canal do DIJA, na Chapada do Apodi, CE (Fonte: Acervo da pesquisa).

Além disso, as comunidades também são abastecidas com água proveniente de poços. Segundo dados da COGERH (2009), na região do Baixo Jaguaribe existem mais de 1.361 poços cadastrados, sendo grande parte poços tubulares, com profundidades maiores que 50 m, utilizados para fins agrícolas. Em relação à distribuição por municípios, em Quixeré encontram-se registrados 244 poços e em Limoeiro do Norte, 47 poços.

A sub-bacia do Baixo Jaguaribe apresenta dois sistemas aquíferos: o das rochas sedimentares (porosos, cársticos e aluviais) da Formação Açu, e os das rochas cristalinas (fissurais), da formação Jandaíra. Os cristalinos (fissurais) apresentam um “baixo potencial” de acúmulo de água, pois as zonas de fraturas são os únicos condicionantes da ocorrência d’água nestas rochas. A recarga destas fraturas se dá através dos rios e riachos que estão encaixados nestas estruturas, o que ocorre somente no período chuvoso. A camada das rochas sedimentares sobrepõe as rochas do embasamento cristalino. Os Aquíferos Açu e Jandaíra estão separados por uma camada semipermeável, que funciona como camada confinante ou semi-confinante do Aquífero Açu e dependendo das variações de carga hidráulica podem ocorrer entradas ou saídas de água do aquífero Açu com relação ao Aquífero Jandaíra (NUNES, 2006).

#### **4.2. Coleta das amostras de água**

As amostras de água destinadas ao consumo humano e irrigação, foram coletadas de poços tubulares profundos, cacimbas, canais e reservatórios. Foram selecionados 15 pontos nas proximidades do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodí, para coleta de amostras de água a cada quatro meses, durante o período de Nov/2009 a Nov/2010, abrangendo coletas no período chuvoso e na estiagem. As principais características dos locais de coleta encontram-se descritos na TABELA 6.

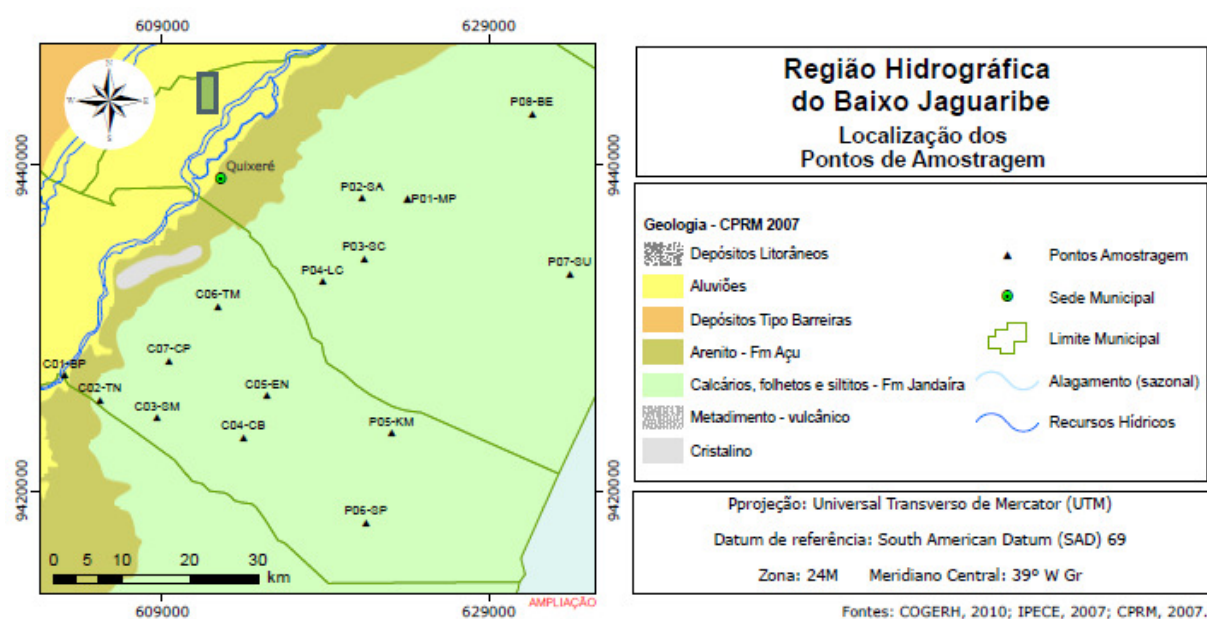
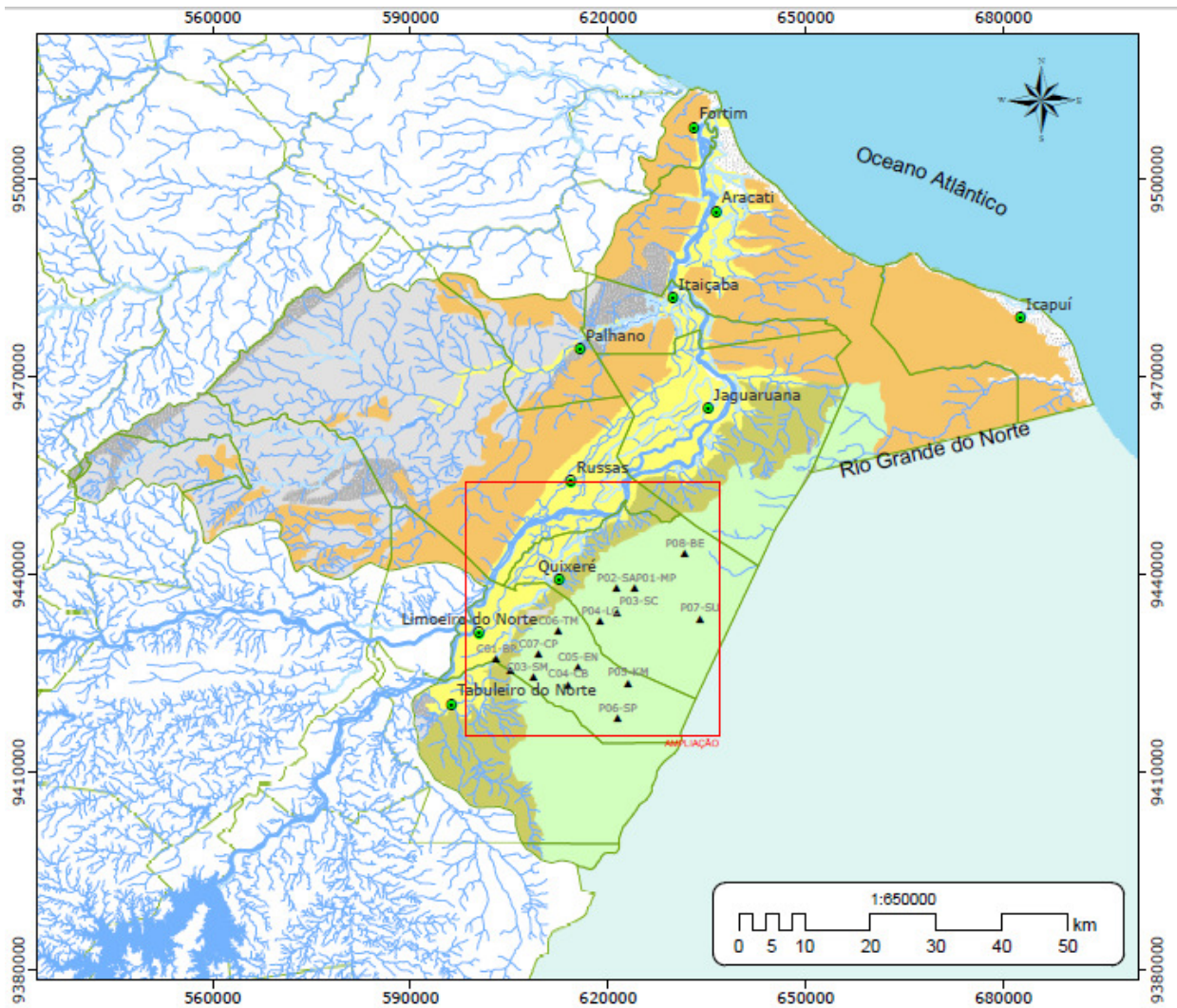
A FIGURA 13 mostra a localização dos pontos de amostragem na região do Baixo-Jaguaribe indicando os aspectos geológicos e hidrológicos. No ANEXO 1, encontra-se a identificação dos locais de coleta. Os pontos de amostragem foram selecionados de acordo com sua proximidade aos perímetros de irrigação, os quais são mais susceptíveis a contaminação por agrotóxicos. A FIGURA 14 ilustra o mapeamento geoprocessado dos pontos de coleta mostrando a proximidade com as áreas de agricultura Irrigada.



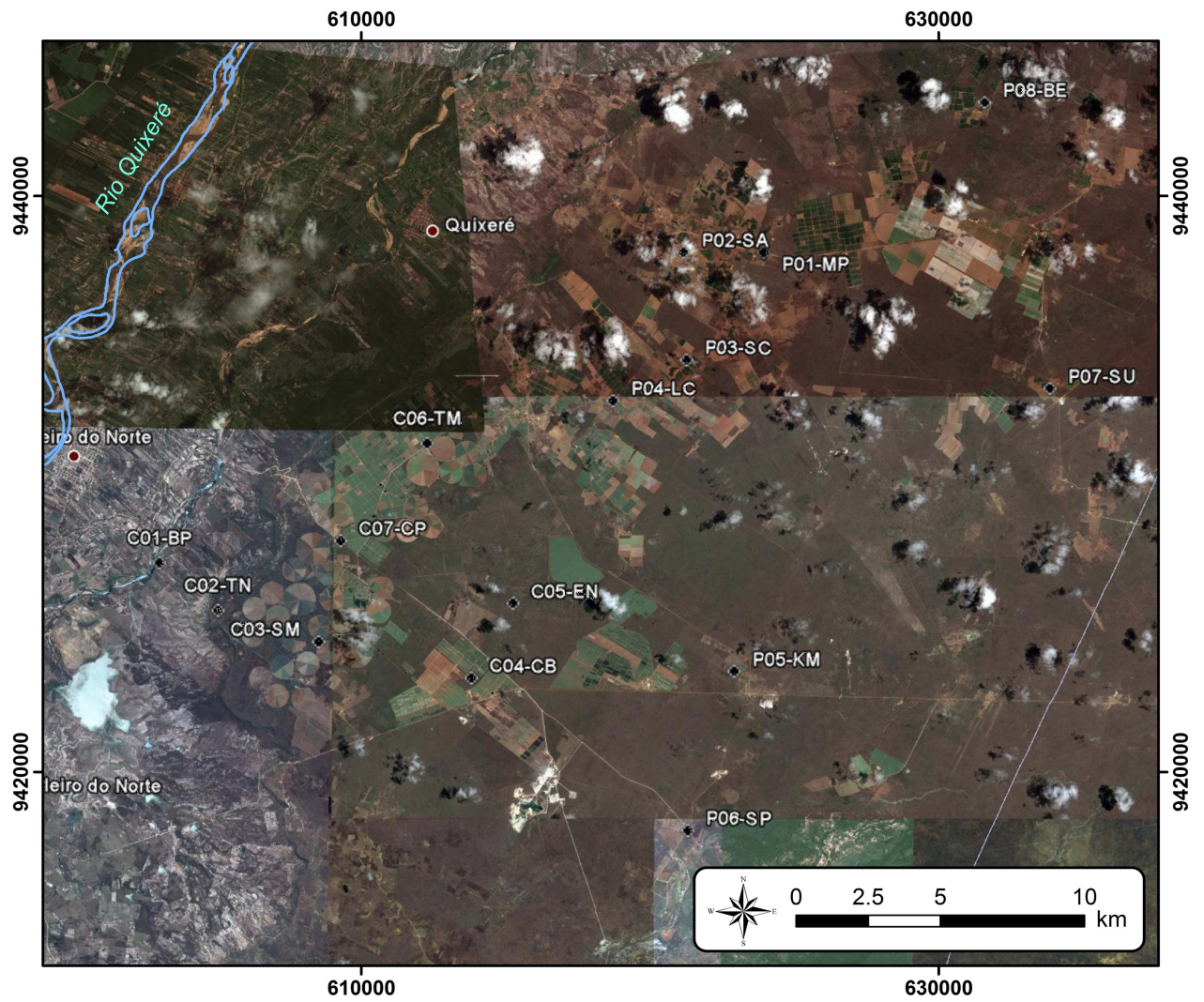
**TABELA 6** – Identificação e caracterização dos pontos de selecionados para coleta das amostras de água.

<b>Água Superficial</b>										
<b>Identificação</b>	<b>Localização</b>	<b>Município</b>	<b>UTM_N</b>	<b>UTM_E</b>	<b>Tipo de captação</b>					
C01-BP	Estação de bombeamento Principal	Limoeiro	9427161	603027	Barragem					
C02-TN	Captação Tabuleiro do Norte	Limoeiro	9425566	605183	Reservatório					
C03-SM	Captação Santa Maria	Limoeiro	9424490	608681	Canal					
C04-CB	Captação Carbomil	Limoeiro	9423283	613964	Canal					
C05-EM	Captação EN14	Limoeiro	9425848	615399	Reservatório					
C06-TM	Captação Tomé	Limoeiro	9431356	612400	Reservatório					
C07-CP	Captação Cabeça Preta	Limoeiro	9427987	609418	Canal					
<b>Água Subterrânea</b>										
<b>Identificação</b>	<b>Localização</b>	<b>Município</b>	<b>UTM_N</b>	<b>UTM_E</b>	<b>Tipo de poço</b>	<b>Finalidade</b>	<b>Profund. (m)</b>	<b>Vazão (m<sup>3</sup>/h)</b>	<b>Nível estático (m)</b>	<b>Nível dinâmico (m)</b>
P01-MP	Maria Preta	Quixeré	9437976	624008	Amazonas	Abastec. Humano/Irrigação	-	-	-	-
P02-AS	Lagoinha (SAAE)	Quixeré	9437964	621237	Tubular	Abast. Humano	90	40	-	-
P03-SC	Sítio Carnaúbas	Quixeré	9434262	621346	Amazonas	Abast. Humano	-	-	-	-
P04-LC	Lagoa da Casca	Quixeré	9432843	618804	Tubular	Abast. Humano/Irrigação	40	81	12,40	-
P05-KM	Km 60	Limoeiro	9423543	623042	Tubular	Abastec. Humano	75	-	14,00	-
P06-SP	Sucupira	Limoeiro	9418059	621462	Tubular	Abast. Humano	90	-	-	-
P07-SU	Sítio Ubaia	Quixeré	9433328	633946	Tubular	Abast. Humano/Irrigação	60	-	9,0	14,63
P08-BE	Sítio Boa Esperança	Quixeré	9443179	631633	Tubular	Abast. Humano/Irrigação	55	-	6,0	7,62

Fonte: Elaborado pela pesquisadora.

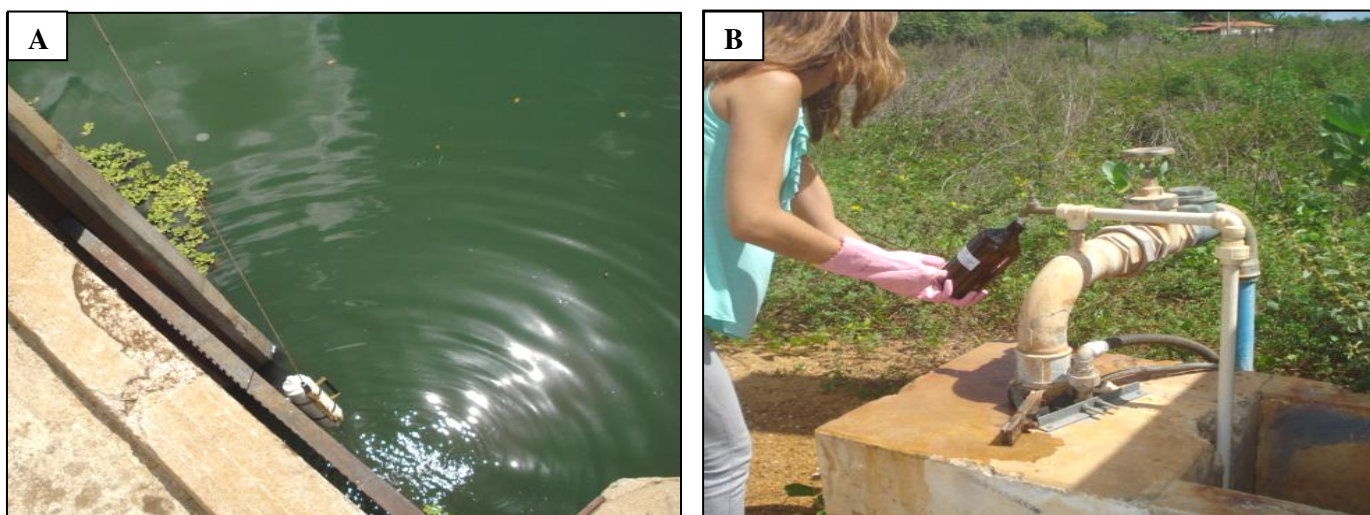


**FIGURA 13** - Localização dos pontos de amostragem de águas superficiais e subterrâneas, na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE (Fonte: Elaborado pela COGERH).



**FIGURA 14** - Mapeamento geoprocessado dos pontos de coletas e localização dos perímetros irrigados (Fonte: Google Earth, 2011).

As coletas foram realizadas com o apoio logístico da Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos (COGERH). As coletas de água superficial foram realizadas com garrafa de Van Dorn quando necessário (FIGURA 15A). Amostras de águas subterrâneas foram coletadas diretamente dos poços, após bombeamento da água por aproximadamente 5 minutos (FIGURA 15B). Foi coletado um volume de 1L de amostra, armazenadas em frascos âmbar e mantidas sob refrigeração (4°C), até o momento da análise. A limpeza dos frascos de coleta e das vidrarias de análise foram realizadas com base nos procedimentos descritos pela EPA (Método 555 e 507) e Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters (APHA, 2005).



**FIGURA 15** – Amostragem de água superficial utilizando garrafa de Van dorn (A) e de água de poço (B) (Fonte: Acervo da pesquisa).

#### **4.3. Análises dos parâmetros físico-químicos das amostras**

No momento das coletas foi utilizada uma sonda paramétrica modelo YSI 6820 (FIGURA 16) para análise de pH, temperatura e condutividade elétrica. A sonda foi previamente calibrada e no momento da análise era inserida no recipiente contendo amostra para obtenção dos valores dos parâmetros físico-químicos. Após a análise, a amostra foi descartada e a sonda lavada com água destilada.



**FIGURA 16-** Sonda utilizada para medida dos parâmetros físico-químicos (Fonte: Acervo da pesquisa).

#### **4.4. Levantamento dos agrotóxicos aplicados na agricultura do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE.**

As informações sobre os principais agrotóxicos aplicados foram obtidas em visita realizada à Federação dos Produtores do Projeto Irrigado Jaguaribe-Apodi (FAPIJA), através de entrevistas com os agricultores da região, além de dados coletados nos principais pontos de venda de agrotóxicos situados no município de Limoeiro do Norte, durante o ano de 2008.

Os dados sobre as características e propriedades físico-químicas dos agrotóxicos estudados foram obtidos da ANVISA, MAPA, e do banco de dados *Pesticide properties database* (PPDB) (THE FOOTPRINT, 2009).

#### **4.5. Avaliação do Potencial de Contaminação de Águas Subterrâneas**

##### **4.5.1. Critérios da EPA**

O método de *screening* sugerido pela EPA na análise preliminar de riscos de contaminação de águas subterrâneas por agrotóxicos considera os seguintes critérios:

- Solubilidade dos agrotóxicos em água (S) > 30 mg/L
- Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo ( $K_{oc}$ ) < 300 – 500 mL/g
- Constante da Lei de Henry ( $K_H$ ) <  $10^{-2}$  Pa.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>
- Especificação (Esp): negativamente carregado a pH normal do ambiente (5 a 8)
- Meia-vida no solo > 14 a 21 dias
- Meia-vida na água > 175 dias

De acordo com essas propriedades, os agrotóxicos que atendam a maioria dos critérios (acima de 3) são considerados de alto potencial contaminante. Se atender a 3 critérios, os agrotóxicos são caracterizados com potencial intermediário e abaixo de 3 critérios, como não contaminantes.

#### 4.5.2. Índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (GUS)

O índice GUS é calculado por meio dos valores de meia-vida do composto no solo ( $DT50_{solo}$ ) e do coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo ( $K_{oc}$ ), não se levando em consideração outras propriedades, como solubilidade em água (GUSTAFSON, 1989). Os valores do índice de GUS foram obtidos usando a Equação 1:

$$GUS = \log(DT50_{solo}) \times (4 - \log K_{oc}) \quad \text{Equação 1}$$

De acordo com os valores obtidos, os compostos foram classificados de acordo com sua tendência à lixiviação:

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

#### 4.6. Avaliação do Potencial de Contaminação de Águas Superficiais

O potencial de contaminação das águas superficiais pode ser previsto pelos critérios propostos por GOSS (1992), descritos na TABELA 7. Os agrotóxicos são classificados em alto e baixo potencial de contaminação em função do transporte associado aos sedimentos ou dissolvidos em água. As substâncias que não se enquadram em nenhum dos critérios citados são consideradas de potencial intermediário de contaminação para águas superficiais (MARQUES, 2005).

**TABELA 7** – Método de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais

<b>Potencial de transporte associado ao sedimento</b>			
	<b>DT50<sub>solo</sub> (d)</b>	<b>K<sub>oc</sub> (mL/g)</b>	<b>S (mg/L)</b>
Alto potencial	≥40	≥ 1000	-
	≥ 40	≥ 500	≤ 0,5
Baixo potencial	< 1	-	-
	≤ 2	≤ 500	-
	≤ 4	≤ 900	≥ 0,5
	≤40	≤500	≥ 0,5
	≤ 40	≤900	≥ 2
<b>Potencial de transporte dissolvido em água</b>			
	<b>DT50<sub>solo</sub> (d)</b>	<b>K<sub>oc</sub> (mL/g)</b>	<b>S (mg/L)</b>
Alto potencial	> 35	< 100000	≥ 1
	< 35	≤ 700	≥ 10 e ≤100
Baixo potencial	-	≥ 100000	-
	≤ 1	≥ 1000	-
	< 35	-	< 0,5

Fonte: GOSS (1992); DT50: meia-vida; K<sub>oc</sub>: coeficiente de adsorção à matéria orgânica; S: solubilidade em água

#### 4.7. Métodos de análises de agrotóxicos em água

##### 4.7.1. Padrões e Solventes

Foram utilizados padrões dos agrotóxicos Molinato, Atrazina, Paration Metil, Malation, Clorpirifós, Fenitrothion, Pendimentalina, Triazofós, Bentazona, Azoxistrobina, Propiconazole, Difenconazole, com pureza especificadas na TABELA 8. Os solventes Metanol, Acetato de Etila, Hexano, Acetona, Diclorometano, grau cromatográfico e água MILLI-Q foram usados para o preparo de soluções e extração das amostras. Os métodos cromatográficos utilizados para análise dos agrotóxicos em água também encontram-se na TABELA 8.

**TABELA 8-** Padrões e métodos utilizados para análise de agrotóxicos em água.

Princípio ativo	Marca	Pureza (%)	CAS	Método de análise
Atrazina	Sigma - Aldrich	98,8	1912-24-9	GC-MS
Azoxistrobina	Dr. Henristofer	99,9	131860-33-8	HPLC-UV
Bentazona	Dr. Henristofer	99,3	25057-89-0	HPLC-UV
Clorpirifós	Sigma - Aldrich	99,9	2921-88-2	GC-MS
Difenconazol	Sigma - Aldrich	97,0	119446-68-3	HPLC-UV
Fenitrothion	Sigma - Aldrich	99,0	122-14-5	GC-MS
Malation	Sigma - Aldrich	97,2	121-75-5	GC-MS
Molinato	Sigma - Aldrich	99,0	2212-67-1	GC-MS
Paration Metil	Sigma - Aldrich	99,8	298-00-0	GC-MS
Pendimentalina	Dr. Henristofer	98,8	40487-42-1	GC-MS
Propiconazole	Sigma - Aldrich	98,6	60207-90-1	HPLC-UV
Triazofós	Sigma - Aldrich	99,0	24017-47-8	GC-MS

#### 4.7.2. Análise de agrotóxicos por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS)

##### 4.7.2.1 Otimização das condições cromatográficas

Método para análise qualitativa e quantitativa dos agrotóxicos molinato, atrazina, paration metil, fenitrothion, malation, clorpirifós, pendimentalina e triazofós em água foi otimizado utilizando Cromatógrafo Gasoso Acoplado à Espectrometria de Massas (GC-MS), Marca Thermo Scientific (modelo DSQII), do Laboratório de Análises para Certificação de Produtos do Caju - LABCAJU/NUTEC (FIGURA 17).





**FIGURA 17** – Cromatógrafo Gasoso acoplado à Espectrometria de Massas (GC-MS), Thermo Scientific, modelo DSQII, do LABCAJU/NUTEC (Fonte: Acervo da pesquisa).

Para separação dos compostos foi utilizada a coluna RTX-5MS (5% difenil, 95% dimetilpolisiloxano) 15 m x 0,25 mm ID x 0,25  $\mu$ m de filme. As temperaturas da fonte de ionização e da interface foram 200°C e 270°C, respectivamente. A rampa de temperatura teve início a 100°C, aumentando para 150°C a uma taxa de 10°C/min, em seguida para 230°C a 5°C/min e até 280°C, a 30°C/min. Foi injetado 2  $\mu$ L de amostra, no modo splitless (2 min), utilizando hélio como gás de arraste, fluxo 1 mL/min.

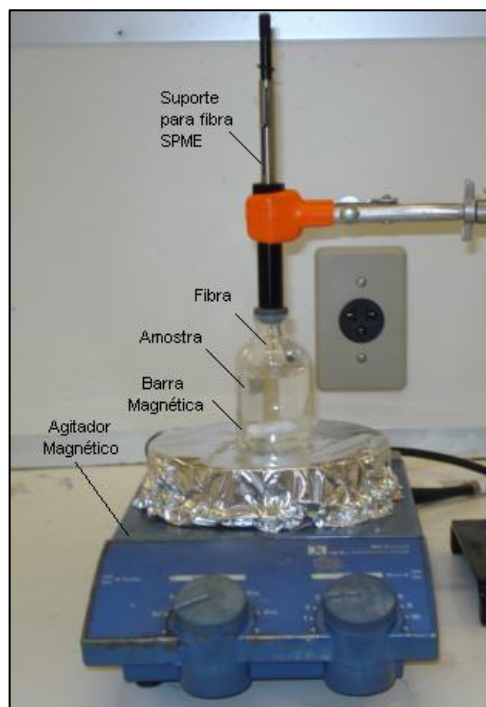
Inicialmente o método foi determinado qualitativamente através de uma mistura 10  $\mu$ g/mL o modo de varredura - SCAN. Para análise quantitativa foi utilizado método do íon seletivo - SIM, através da seleção das relações M/Z mais abundantes, obtidos através dos cromatogramas do modo SCAN. A TABELA 9 apresenta os tempos de retenção e os íons monitorados em cada agrotóxico, utilizado no modo SIM.

**TABELA 9** – Método de análise dos agrotóxicos no GC-MS, usando modo SIM.

Agrotóxicos	Tempo (min)	Tempo inicial	Tempo final	M/Z	M/Z	Razão <sub>1</sub>	M/Z	Razão <sub>2</sub>
				Quantitativo	Qualitativo 1	(%)	Qualitativo 2	(%)
Molinato	5,5	2,5	7,00	126	187	27	-	-
Atrazina	8,4	7,00	9,00	200	173	42	215	76
Paration Metil	10,6	9,00	11,00	263	109	87	125	119
Fenitrothion	11,5	11,00	11,80	277	109	60	125	108
Malation	12,0	11,80	12,10	173	125	71	127	71
Clorpirifós	12,2	12,10	13,00	197	314	86	97	138
Pendimetalina	13,3	13,00	15,00	252	281	17	-	-
Triazofós	17,5	15,00	20,00	161	172	30	177	17

#### 4.7.2.2. Otimização do método de Microextração em Fase Sólida (SPME)

A extração dos agrotóxicos foi avaliada e otimizada através da técnica de microextração em fase sólida (SPME), ilustrado na FIGURA 18. O estudo foi realizado introduzindo um holder, com a fibra previamente condicionada, em um frasco de vidro com tampa contendo a amostra e uma barra magnética para auxiliar na agitação da solução. O frasco foi mantido sob agitação (150 rpm) e temperatura constante (28°C). Decorrido o tempo de extração, a fibra foi imediatamente introduzida no cromatógrafo durante 15 min para dessorção dos analitos.



**FIGURA 18** - Microextração em fase sólida (SPME) para análise de agrotóxicos em água (Fonte: Acervo da pesquisa).

Fibras de polidimetilsiloxano (PDMS) 100  $\mu\text{m}$  e Carboxen/PDMS 75  $\mu\text{m}$  foram utilizadas para avaliar qual apresentava maior eficiência na retenção dos agrotóxicos estudados. Foram realizados estudos do tempo de equilíbrio, variando o tempo de exposição da fibra em 30 mL de amostra fortificada (1  $\mu\text{g/L}$ ), durante 5, 15, 30 e 60 minutos. O efeito do volume de amostra na retenção dos agrotóxicos também foi verificado, utilizando volumes de 10, 20, 40 e 80 mL. Determinação do efeito do pH da amostra, foi estudado variando o pH (3, 7 e 9) da solução padrão dos agrotóxicos (1  $\mu\text{g/L}$ ) seguida de extração por SPME.

Os parâmetros determinados para validação do método foram: limite de detecção, limite de quantificação, linearidade e repetibilidade. A faixa de linearidade foi obtida, após a extração por SPME, de soluções multielementares dos agrotóxicos variando de 0,01-10  $\mu\text{g/L}$ , para obtenção das curvas de calibração, através do método de padrão externo. A precisão foi avaliada através do desvio padrão (SD) e coeficiente de variação (CV) obtido após 7 extrações por SPME da amostra fortificada com concentração 1  $\mu\text{g/L}$ . O Limite de Detecção (LD) foi determinado através de sucessivas extrações do padrão multielementar diluído, até que fosse detectada a concentração mínima do analito, com relação sinal:ruído 3:1. Segundo Pizzutti *et al.* (2007), o Limite de Quantificação (LQ) pode ser estimado através da relação:

$$LQ = 3,3 \times LD$$

Equação 2

Os resultados estatísticos foram obtidos utilizando programa Excel 2007 e Origin 8.0.

### **4.7.3. Análise de agrotóxicos por Cromatografia Líquida (HPLC-UV)**

#### 4.7.3.1 Validação do Método

Soluções estoque 1000 µg/mL dos agrotóxicos bentazona, azoxistrobina, propiconazole e difenoconazole foram preparadas através da diluição de 10 mg do analito em 10 mL de metanol. Solução multielementar de concentração 10 µg/mL foi preparada em metanol, a partir das soluções individuais, e diluídas para as concentrações requeridas.

Os parâmetros utilizados para validação do método foram: limite de detecção, limite de quantificação, linearidade e repetibilidade. A faixa de linearidade foi obtida através da injeção de soluções multielementar dos agrotóxicos variando de 0,1-10 µg/mL, para obtenção das curvas de calibração, através do método de padrão externo. A precisão foi avaliada através da injeção da amostra fortificada com concentração 5 µg/mL para obtenção do desvio padrão (SD) e coeficiente de variação (CV). O Limite de Detecção (LD) foi determinado através de sucessivas extrações do padrão multielementar diluído, até que fosse detectada a concentração mínima do analito, com relação sinal:ruído 3:1. A menor concentração verificada, foi dividida pelo fator de concentração utilizada no método de extração ( $f=250$ ), para obtenção do LD do método. Segundo Pizzutti *et al.* (2007) o limite de quantificação pode ser estimado através da relação:

$$LQ = 3,3 \times LD$$

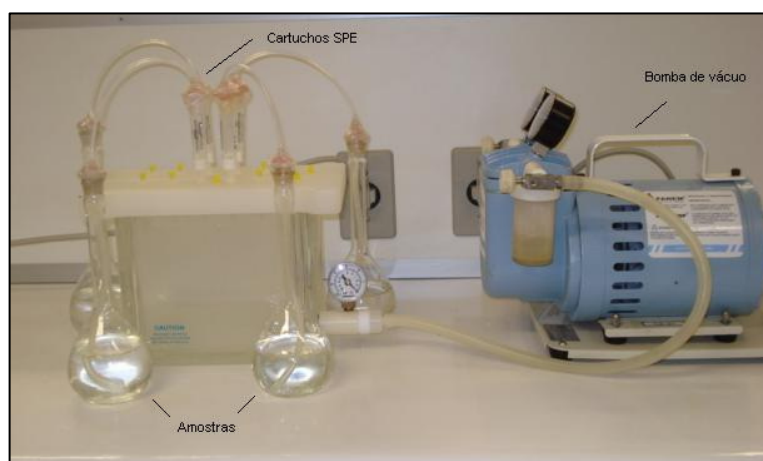
Equação 3

Os resultados estatísticos foram obtidos utilizando programa Excel 2007 e Origin 8.0

#### 4.7.3.2. Método de Extração em Fase Sólida (SPE) para análise de agrotóxicos

A capacidade de recuperação dos agrotóxicos bentazona, azoxistrobina, Propiconazole e Difenconazole foi determinada através do método de extração em fase sólida (SPE), utilizando sistema Manifold Supelco e cartuchos C18, EnviCarb e DVB de 500 mg/ 6 mL. A FIGURA 19 ilustra o sistema SPE utilizado para pré-concentração das amostras.

O estudo foi realizado percolando 250 mL de amostra fortificada no cartucho previamente condicionado (10 mL de metanol 80%, 10 mL metanol 30%), e em seguida eluindo com 1 mL de metanol, utilizando fluxo de 3 mL/min. As amostras pré-concentradas foram injetadas em duplicata no cromatógrafo líquido (HPLC-UV). As percentagens de recuperação foram determinadas em três níveis de concentração (4, 20 e 40 µg/L).



**FIGURA 19-** Método de extração em fase sólida (SPE) (Fonte: Acervo da pesquisa).

#### 4.7.3.3 - Condições Cromatográficas (HPLC-UV)

O método de análise dos agrotóxicos bentazona, azoxistrobina, propiconazole e difenoconazole foi desenvolvido no Laboratório de Análises para Certificação de Produtos do Caju, LABCAJU/NUTEC, utilizando cromatógrafo líquido (HPLC), equipado com detector UV-Vis, marca Gilson, com amostrador automático modelo 234, Gilson (FIGURA 20).



**FIGURA 20** - Cromatógrafo Líquido (HPLC/UV), com amostrador automático, do LABCAJU/NUTEC (Fonte: Acervo da pesquisa).

Para separação dos compostos foi utilizada a coluna C18, 150 mm x 4.6mm I.D. x 5  $\mu$ m de partícula. A fase móvel consiste de ácido fosfórico 0,1%:metanol, através de gradiente de concentração, descrito na TABELA 10. A detecção dos agrotóxicos foi obtida a 220 nm.

**TABELA 10** - Gradiente de concentração utilizado como fase móvel no HPLC.

<b>Tempo</b>	<b>Ác. Fosfórico 0,1%</b> <b>(%)</b>	<b>Metanol</b> <b>(%)</b>	<b>Fluxo</b> <b>(mL/min)</b>
0 min.	50	50	0,8
5 min.	20	80	1,0
10 min.	10	90	1,0
14 min.	10	90	1,0
20 min.	50	50	0,8
20,20 min.	Fim	Fim	Fim

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Listagem dos agrotóxicos aplicados na agricultura do Perímetro Irrigado-Jaguaribe-Apodi, CE

A produção agrícola do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi concentra-se principalmente no cultivo de melão, abacaxi, mamão, sorgo, banana, feijão, milho e algodão, mas também são produzidos na região, goiaba, ata, melancia, pimentão e graviola.

A necessidade do aumento da produtividade e o controle de pragas tem levado a aplicação de uma grande variedade de agrotóxicos, cujos principais princípios ativos e características, encontram-se listados na TABELA 11. Observa-se que grande parcela dos agrotóxicos são usados nas culturas de feijão, algodão e milho. Dentre os 37 agrotóxicos levantados, 46% são aplicados como inseticidas, seguidos dos acaricidas (em torno de 30%).

Segundo a TABELA 11, verifica-se grande diversidade de produtos, nos quais foram identificados 23 tipos de grupos químicos, observando-se maior frequência dos organofosforados, seguido dos piretróides e carbamatos. A maioria dos componentes aplicados (62%) pertence a grupos menos usuais ou registrados recentemente. Produtos do grupo dos neonicotinóides e espinosinas foram introduzidos na Europa e no Japão na década de 1990, e agrotóxicos como tiametoxan e acetamiprido só foram registrados em 2002 e, portanto, as informações sobre esses componentes são mais limitadas (MILHOME *et al.*, 2009).

Em relação à toxicidade, 54% dos princípios ativos analisados pertencem às classes I e II, segundo a ANVISA, considerados extremamente e altamente tóxicos. Dentre esses, encontram-se os organofosforados, que são os agrotóxicos de maior aplicação na região, além de alguns carbamatos e piretróides.

De acordo com a classe ambiental, especificada pelo MAPA, 24 produtos, o que corresponde 64% do total, pertencem a classe II, considerados muito perigosos ao meio ambiente e 3 produtos (endossulfan, lambda cialotrina e 2,4D) classificam-se como altamente perigosos ao meio ambiente (Classe I).

Dentre as formas de aplicação, a pulverização por trator e a aplicação direta ao solo são as mais utilizadas nas culturas da região. Segundo produtores, a pulverização aérea também tem sido realizada, em casos que exijam aplicação rápida provocada por algum tipo de infestação de alguma praga.

**TABELA 11** – Características dos principais agrotóxicos utilizados na agricultura na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE.

Princípio ativo	Nome Comercial/ Fabricante	Grupo químico	Classe *	Classificação Toxicológica**	Classificação ambiental***	Cultura
Abamectin	Grimectin (Rotam), Vertimec (Syngenta)	Avermectinas	A/ I/ N	I	III	algodão, feijão, mamão, melancia, melão, pimentão
Acefato	Orthene (Arysta)	Organofosforado	I/ A	III	III	algodão, melão, pimentão
Acetamiprido	Mospilan (Iharabras)	Neonicotinóide	I	III	II	algodão, feijão, melancia, melão
Atrazina	Siptran (Oxon)	Triazina	H	III	III	abacaxi, milho, sorgo.
Azoxistrobina	Amistar (Syngenta)	Estrobilurina	F	III	II	algodão, banana, feijão, melancia, melão, milho, pimentão
Carbosulfano	Marshal (FMC)	Metilcarbamato de benzofuranila	I/ A/ N	II	II	algodão, feijão, mamão
Cartap	Cartap BR 500 (Sumitomo)	Tiocarbamato	I/ F	III	II	algodão, feijão, melancia, melão
Cipermetrina	Actara (Syngenta)	Piretroide	I	II	II	algodão, feijão, melancia, milho,
Cletodim	Select (Arysta)	Oxima ciclohexanodiona	H	II	III	algodão, feijão
Clorotalonil	Daconil (Syngenta)	Isoftalonitrila	F	III	II	banana, feijão, mamão, melão, melancia, pimentão
Clorpirifós	Vexter (Dow), Astro (Bayer), Klorpan (Nufarm)	Organofosforado	I/ A	II	II	algodão, feijão, milho, sorgo, banana
2,4 D	2,4 D (Fersol)	Ácido ariloxialcanoico	H	I	I	milho, sorgo
Difenoconazol	Score (Syngenta)	Triazol	F	I	II	banana, feijão, mamão, melancia, melão, pimentão
Endossulfan	Thiodan (Bayer)	Organoclorado	I/ A	I	I	Algodão
Esfenvarelato	Sumidan (Sumitomo)	Piretroide	I	II	II	algodão, feijão, milho.
Espinosade	Tracer (Dow)	Espinosinas	I	III	III	algodão, milho
Fenitroton	Sumithiom (Sumitomo)	Organofosforado	I	II	II	Algodão
Fenpropratrina	Danimem (Sumitomo)	Piretroide	I/ A	II	II	algodão, feijão, mamão, milho.
Glifosato	Glifosato (Nufarm), Roundup WG (Monsanto)	Glicina substituída	H	IV	III	banana, feijão, mamão, milho.
Imidacloprido	Provado (Bayer)	Neonicotinóide	I	III	III	algodão, feijão, milho, abacaxi, melancia, melão, pimentão, sorgo.
Lambda cialotrina	Karate Zeon (Syngenta)	Piretroide	I	III	I	algodão, feijão, milho.
Lufenurum	Match (Syngenta)	Benzoilureia	I/ A	III	II	algodão, milho



**TABELA 11** – Características dos principais agrotóxicos utilizados na agricultura na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE.

Princípio ativo	Nome Comercial/ Fabricante	Grupo químico	Classe *	Classificação Toxicológica**	Classificação ambiental***	Cultura
Mancozeb	Dithiobin (Iharabras)	Ditiocarbamato	F/ A	III	II	banana, feijão, mamão, melancia, melão, pimentão
Mesotriona	Callisto (Syngenta)	Tricetona	H	I	III	milho.
Metamidofós	Stron (Nufarm), Tam aron (Bayer)	Organofosforado	I/ A	I	II	algodão, feijão
Metolaclo	Dual Gold (Syngenta)	Cloroacetanilida	H	III	II	Milho
Metomil	Lannate (Du Pont)	Carbamato	I/ A	I	II	Milho
Nicosulfuron	Sanson (Isk)	Sulfonilureia	H	III	III	Milho
Paraquat	Gramoxone (Syngenta)	Bipiridílio	H	I	II	abacaxi, banana, feijão, milho, sorgo
Paration metil	Folisuper (Nufarm)	Organofosforado	I/ A	I	II	algodão, feijão, milho
Piraclostrobina	Opera (BASF)	Estrobilurina	F	II	II	algodão, banana, feijão, mamão, melão, melancia, milho, pimentão
Piriproxifem	Tiger (Sumitomo)	Éter piridiloxipropílico	I	IV	II	algodão, banana, feijão, milho
Propiconazole	Tilt (Syngenta)	Triazol	F	II	II	algodão, banana, feijão, milho
Teflubenzuron	Nomolt (BASF)	Benzoilureia	I	IV	II	algodão, milho
Tiametoxam	Actara (Syngenta)	Neonicotinoide	I	III	III	abacaxi, mamão, melancia, melão, pimentão.
Triazofós	Hostathion (Bayer)	Organofosforado	I/ A/N	II	II	algodão, feijão, milho
Trifloxistrobina	Nativo	Estrobilurina	F	II	II	algodão, banana, feijão, milho

**Fonte:** ANVISA, MAPA. \* I: inseticida; H: herbicida; F: fungicida; A: acaricida; N: nematicida; \*\* I: extremamente tóxico; II: altamente tóxico; III: medianamente tóxico; IV: pouco tóxico; \*\*\* I: produto altamente perigoso ao meio ambiente; II: produto muito perigoso ao meio ambiente; III: produto perigoso ao meio ambiente; IV: Produto pouco perigoso ao meio ambiente;

## **5.2. Avaliação dos parâmetros Físico-químicos dos agrotóxicos e do Potencial de Contaminação**

A primeira etapa da análise do potencial de contaminação em águas é a avaliação das características de cada princípio ativo dos produtos aplicados, através da obtenção dos parâmetros físico-químicos, citados na TABELA 12. A identificação de parâmetros como solubilidade, coeficiente de partição, especiação, constante da lei de Henry ( $K_H$ ), pressão de vapor (PV), coeficiente de adsorção a matéria orgânica ( $K_{oc}$ ) e meia-vida (DT50) facilitam a previsão do comportamento de cada agrotóxico no meio ambiente, através da posterior aplicação dos modelos.

**TABELA 12** - Propriedades físico-químicas dos principais agrotóxicos utilizados na agricultura do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE.

Princípio ativo	S (mg.L <sup>-1</sup> )	Log K <sub>ow</sub>	pKa	PV (mPa)	K <sub>H</sub> (Pa. m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	DT50 <sub>Solo</sub> (d)	DT50 <sub>Hidr</sub> (d)	K <sub>oc</sub> (mL.g <sup>-1</sup> )
Abamectina	1,21	4,40	NA	3,7 x 10 <sup>-3</sup>	2,7x 10 <sup>-3</sup>	30	E	5.638
Acefato	790.000	-0,89	8,35	0,23	5,1 x 10 <sup>-8</sup>	3	50	2
Acetamiprido	2.950	0,80	0,7	1,7 x 10 <sup>-4</sup>	5,3 x 10 <sup>-8</sup>	3	E	107
Atrazina	35	2,70	1,7	3,9 x 10 <sup>-2</sup>	1,5 x 10 <sup>-4</sup>	75	86	100
Azoxistrobina	6,7	2,50	NA	1,1 x 10 <sup>-7</sup>	7,3 x 10 <sup>-9</sup>	70	E	423
Carbosulfano	0,11	7,42	NA	3,59 x 10 <sup>-2</sup>	0,12	21	0,5	9.489
Cartap	200.000	-0,95	-	1,0 x 10 <sup>-10</sup>	-	3	-	-
Cipermetrina	0,009	5,30	NA	2,3 x 10 <sup>-4</sup>	2,0 x 10 <sup>-2</sup>	60	179	85.572
Cletodim	5.450	4,14	4,47	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	0,3 x 10 <sup>-5</sup>	3	E	40
Clorotalonil	0,81	2,94	NA	7,6 x 10 <sup>-2</sup>	2,5 x 10 <sup>-2</sup>	22	E	850
Clorpirifós	1,05	4,70	NA	1,43	0,48	50	25,5	8.151
2,4 D	23.180	-0,83	2,87	1,87 x 10 <sup>-2</sup>	1,3 x 10 <sup>-5</sup>	10	E	56
Difenoconazol	15,0	4,20	1,1	3,3 x 10 <sup>-5</sup>	1,5 x 10 <sup>-6</sup>	120	E	3.760
Endossulfan	0,32	3,13	-	0,83	1,48	50	20	11.500
Esfenvarelato	0,001	6,24	NA	1,2 x 10 <sup>-6</sup>	4,9 x 10 <sup>-4</sup>	44	-	5.300
Espinosade	235	4,00	8,1	2,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,9 x 10 <sup>-7</sup>	14	200	34.600
Fenitroton	19	3,32	NA	0,68	9,9 x 10 <sup>-3</sup>	2,7	183	322
Fenpropatrina	0,33	6,04	-	0,76	18,0	34	1.130	5.000
Glifosato	10.500	-3,20	2,34	1,31 x 10 <sup>-2</sup>	2,1 x 10 <sup>-7</sup>	12	E	21.699
Imidacloprido	610	0,57	NA	4,0 x 10 <sup>-7</sup>	1,7 x 10 <sup>-10</sup>	191	E	225
Lambda cialotrina	0,005	6,90	NA	2,0 x 10 <sup>-4</sup>	2,0 x 10 <sup>-2</sup>	25	7	157.000
Lufenurom	0,046	5,12	10,2	4,0 x 10 <sup>-3</sup>	3,4 x 10 <sup>-2</sup>	16,3	E	41.182
Mancozeb	6,2	1,33	10,3	1,3 x 10 <sup>-2</sup>	5,9 x 10 <sup>-4</sup>	0,1	1,5	998
Mesotriona	160	0,11	3,12	5,7 x 10 <sup>-3</sup>	5,1 x 10 <sup>-7</sup>	5	E	80
Metamidofós	200.000	-0,79	-	2,30	1,6 x 10 <sup>-6</sup>	3,5	5	1
Metolacoloro	530	3,40	NA	1,70	2,4 x 10 <sup>-3</sup>	90	E	200
Metomil	55.000	1,24	NA	0,72	2,1 x 10 <sup>-6</sup>	7	83	25
Nicosulfuron	7.500	0,61	4,78	8,0 x 10 <sup>-7</sup>	1,5 x 10 <sup>-11</sup>	26	16	21
Paraquat	620.000	-4,50	NA	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	4,0 x 10 <sup>-12</sup>	3000	E	1.000.000
Paration metil	55	3,00	-	0,20	8,6 x 10 <sup>-3</sup>	12	21	240
Piraclostrobina	1,9	3,99	NA	2,6 x 10 <sup>-5</sup>	5,3 x 10 <sup>-6</sup>	32	E	11.000
Piriproxifem	0,37	5,37	6,87	1,3 x 10 <sup>-2</sup>	1,2 x 10 <sup>-2</sup>	10	E	21.175
Propiconazole	150	3,72	1,09	5,6 x 10 <sup>-2</sup>	9,2 x 10 <sup>-5</sup>	214	53,5	1.086
Teflubenzuron	0,01	4,30	9,2	9,2 x 10 <sup>-4</sup>	6,9 x 10 <sup>-3</sup>	92	240	26.062
Tiametoxam	4.100	-0,13	NA	6,6 x 10 <sup>-6</sup>	4,7 x 10 <sup>-10</sup>	50	-	70
Triazofós	35	3,55	-	1,33	4,9 x 10 <sup>-3</sup>	44	140	358
Trifloxistrobina	0,61	4,50	NA	3,4 x 10 <sup>-3</sup>	2,3 x 10 <sup>-3</sup>	7	40	2.377

Fonte: The Footprint (2009). S: solubilidade em água a 20° C; Kow: coeficiente de partição octanol/água, pH = 7, 20° C; PV: pressão de vapor a 25° C; K<sub>H</sub>: constante de Henry; DT50: meia-vida; K<sub>oc</sub>: coeficiente de adsorção à matéria orgânica; GUS: índice de vulnerabilidade da água subterrânea; NA: não aplicável (espécie não sofre ionização); E: estável (muito persistente)

### 5.2.1 Solubilidade

Alta solubilidade em água indica tendência do composto a ser removido do solo. De acordo com a listagem dos agrotóxicos aplicados no Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi (TABELA 12), compostos como acefato, cartap, 2,4D, glifosato, metamidofós, metomil e paraquat possuem maior probabilidade de serem carregados pela chuva ou água de irrigação e atingirem os corpos d'água, devido sua elevada solubilidade em água.

No entanto, alta solubilidade não implica maior mobilidade no solo. Paraquat é um agrotóxico muito solúvel em água (620.000 mg/L), porém apresenta baixa mobilidade devido à sua elevada capacidade de retenção no solo.

### 5.2.2. Coeficiente de partição ( $K_{ow}$ )

Esse coeficiente define a taxa de concentração de equilíbrio entre um sistema bifásico de octanol e água, e indica o caráter lipofílico da molécula, ou seja, a afinidade por fases orgânicas, como as membranas biológicas. Esse parâmetro também permite prever a acumulação dos agrotóxicos em ambientes aquáticos e terrestres.

Interações lipofílicas podem ocorrer em ambientes com alto teor de matéria orgânica. No entanto, o fenômeno da partição depende de outros mecanismos, tais como adsorção, troca iônica, complexação e precipitação.

Em geral, substâncias com  $\log K_{ow}$  maior que 3 apresentam tendência bioacumulativa (BARCELÓ e HENNION, 1997). De acordo com a TABELA 12, os agrotóxicos esfenvarelato, fenpropratrina e lambda-cialotrina, da classe dos piretróides, apresentam propriedades lipofílicas, como pode ser verificado pelos elevados valores de  $\log K_{ow}$ . Além disso, compostos organoclorados, como o endossulfan, são considerados bastante bioacumulativos.

### 5.2.3. Especificação

A especificação encontra-se relacionada ao conhecimento do caráter iônico, expresso pelo valor de  $pK_a$ . Em pH ambiente (5 a 8), moléculas presentes no solo tendem a ser negativamente carregadas e, portanto, compostos iônicos podem se tornar lixiviados mais facilmente do que compostos moleculares (BARCELO e HENNION, 1997).

O valor de  $pK_a$  indica o caráter ácido da molécula e encontra-se relacionado ao valor do pH do meio. Uma vez que alguns agrotóxicos apresentam caráter ácido (HA), é possível prever a fração das espécies predominantes na solução em função do pH, através das Equações 4 e 5, onde  $pK_a$  é uma constante, sendo o pH a única variável.

$$\alpha_{HA} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}} \quad \text{Equação 4}$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} \quad \text{Equação 5}$$

Essas equações permitem calcular a fração neutra (HA) e a fração aniônica (A<sup>-</sup>) do agrotóxico correspondentes a cada valor de pH (MILHOME *et al.*, 2009). Assim, quando o pH do meio é igual ao valor de  $pK_a$  da espécie, 50% das moléculas do agrotóxico encontram-se ionizadas. Para valores de  $pH > pK_a$ , a concentração da fração aniônica do agrotóxico predomina na solução, enquanto para  $pH < pK_a$  ocorre predominância da fração neutra.

Dessa forma, em pH ambiente, os agrotóxicos acetamiprido, atrazina, cletodim, 2,4 D, difenoconazole, glifosato, mesotriona, nicosulfuron e propiconazole têm tendência a serem negativamente carregados, ao passo que acefato, espinosade, lufenuron, mancozeb e teflubenzuron apresentam suas moléculas neutras prevalentes na fase aquosa.

### 5.2.4. Constante da lei de Henry ( $K_H$ ) e pressão de vapor (PV)

A constante da lei de Henry ( $K_H$ ) e a pressão de vapor (PV) são parâmetros relacionados à volatilidade do composto. A primeira indica a distribuição da espécie entre a

fase líquida e a fase gasosa, dependendo da temperatura; a segunda define a taxa de concentração de equilíbrio entre a água e o ar.

Em geral, considera-se que compostos com  $K_H$  menores que  $10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  apresentam baixa volatilidade, como pode ser observado na grande maioria dos agrotóxicos aplicados na região do Baixo Jaguaribe, como mostra a TABELA 12. Os agrotóxicos azoxistrobina, imidacloprido, nicossulfuron, paraquat e tiametoxan possuem volatilidade muito baixa, podendo permanecer mais tempo no ambiente aquático.

#### 5.2.5. Coeficiente de adsorção a matéria orgânica ( $K_{oc}$ ) e meia-vida (DT50)

Parâmetros como coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo ( $K_{oc}$ ) e meia-vida (DT50) são pouco citados na literatura por serem dependentes de fatores ambientais, tais como tipo de solo, clima entre outros. O valor de  $K_{oc}$  indica o potencial de mobilidade no solo, ao passo que a meia-vida revela a estabilidade do composto sob determinadas condições. Agrotóxicos com  $K_{oc}$  abaixo de 50 são considerados de alta mobilidade; valores entre 150-500 são moderadamente móveis e, acima de 2.000, possuem baixa mobilidade no solo (BARCELO e HENNION, 1997).

Dentre os compostos utilizados no perímetro irrigado do Baixo Jaguaribe, lambda-cialotrina, paraquat e cipermetrina apresentaram elevados coeficientes de adsorção no solo, sendo, portanto, mais facilmente retidos e dificilmente transportados pela água.

Vale ressaltar que, segundo Dores e Freire (2001), o comportamento dos agrotóxicos no ambiente deve ser diferente entre condições temperadas e tropicais. As taxas de degradação devem ser mais altas em países tropicais devido a temperaturas mais elevadas e à radiação mais intensa. Além disso a toxicidade pode aumentar com o aumento da temperatura.

Dessa forma, os parâmetros isolados não afirmam seguramente o verdadeiro potencial contaminante dos agrotóxicos, sendo necessária a avaliação das suas propriedades em conjunto por meio da aplicação dos métodos de análise de risco.

#### 5.2.6. Estudo das águas subterrâneas

Através da comparação dos métodos de *screening* propostos pela EPA e do índice de GUS, avaliou-se o potencial de contaminação de águas subterrâneas. Os critérios desses modelos baseiam-se em algumas propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, tais como solubilidade em água (S), coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo ( $K_{oc}$ ), constante da lei de Henry ( $K_H$ ) e meia-vida (DT50), e tem sido utilizado em diversas pesquisas (MARQUES *et al.*, 2007, CABRERA *et al.*, 2008; LOURENCETTI *et al.*, 2005)

Os valores do índice de GUS calculados, além dos resultados do potencial de contaminação de águas subterrâneas utilizando o método EPA e o índice de GUS encontram-se na TABELA 13.

**TABELA 13** – Comparação entre o método de *screening* da EPA e o índice de GUS para avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Princípio ativo	Critério EPA						Critérios GUS		Resultado geral do risco em água subterrânea	
	S	K <sub>oc</sub>	K <sub>H</sub>	Esp	DT50 <sub>Sol</sub>	DT50 <sub>Hidr</sub>	Análise EPA	Índice de GUS		Análise GUS
Abamectina	○	○	●	○	●	●	IN	0,37	LN	NC
Acefato	●	●	●	○	○	○	IN	1,76	LN	NC
Acetamiprido	●	●	●	●	○	●	CP	0,94	LN	IN
Atrazina	●	●	●	●	●	○	CP	3,75	PL	CP
Azoxistrobina	○	●	●	○	●	●	CP	2,53	FT	CP
Carbosulfano	○	○	○	○	○	○	NC	0,03	LN	NC
Cartap	●	I	I	I	○	I	I	-	I	I
Cipermetrina	○	○	○	○	●	●	NC	-1,66	LN	NC
Cletodim	●	●	●	●	○	●	CP	1,14	LN	IN
Clorotalonil	○	○	○	○	●	●	NC	1,44	LN	NC
Clorpirifós	○	○	○	○	●	○	NC	0,15	LN	NC
2,4 D	●	●	●	●	○	●	CP	2,25	FT	CP
Difenoconazol	○	○	●	●	●	●	CP	0,88	LN	IN
Endossulfan	○	○	○	I	●	○	NC	-0,10	LN	NC
Esfenvarelato	○	○	●	○	●	I	NC	0,45	LN	NC
Espinosade	●	○	●	○	○	●	IN	-0,62	LN	NC
Fenitroton	○	●	●	○	○	●	IN	0,64	LN	NC
Fenpropatrina	○	○	○	I	●	●	NC	0,46	LN	NC
Glifosato	●	○	●	●	○	●	CP	-0,36	LN	IN
Imidacloprido	●	●	●	○	●	●	CP	3,76	PL	CP
Lambda	○	○	○	○	●	○	NC	-1,67	LN	NC
Lufenurum	○	○	○	○	○	●	NC	-0,75	LN	NC
Mancozeb	○	○	●	○	○	○	NC	-1,00	LN	NC
Mesotriona	●	●	●	●	○	●	CP	1,47	LN	IN
Metamidofós	●	●	●	I	○	○	CP	2,18	FT	CP
Metolaclo	●	●	●	○	●	●	CP	3,32	PL	CP
Metomil	●	●	●	○	○	○	IN	2,20	FT	IN
Nicosulfuron	●	●	●	●	●	○	CP	3,79	PL	CP
Paraquat	●	○	●	○	●	●	CP	-6,95	LN	IN
Paration metil	●	●	●	-	○	○	CP	1,75	LN	IN
Piraclostrobina	○	○	●	○	●	●	IN	-0,06	LN	NC
Piriproxifem	○	○	○	●	○	●	NC	-0,33	LN	NC
Propiconazole	●	○	●	●	●	○	CP	2,25	FT	CP
Teflubenzuron	○	○	●	○	●	●	IN	-0,62	LN	NC
Tiametoxam	●	●	●	○	●	I	CP	3,66	PL	CP
Triazofós	●	●	●	-	●	○	CP	2,38	FT	CP
Trifloxistrobina	○	○	●	○	○	○	NC	0,53	LN	NC

●: atende ao critério EPA; ○: não atende ao critério EPA;

CP: contaminante em potencial; IN: intermediário potencial de contaminação; NC: não contamina; I: inconclusivo (dado não disponível);

PL: provável lixiviação; FT: faixa de transição; LN: lixiviação nula



Segundo os critérios da EPA, agrotóxicos que possuem propriedades, como elevada solubilidade em água, baixa adsorção à matéria orgânica no solo e alta meia-vida no solo, tendem a atingirem o lençol freático, potencializando o risco de contaminação.

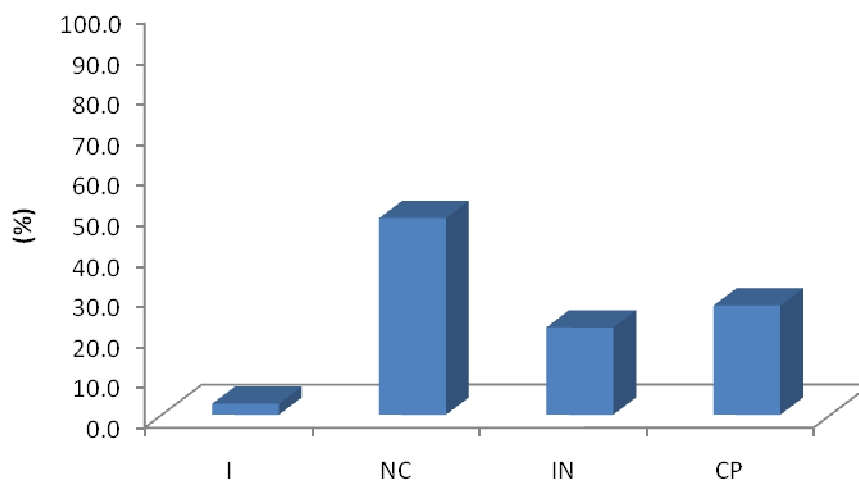
De acordo com os resultados, verifica-se que, segundo os critérios da EPA, 17 agrotóxicos estudados caracterizam-se como contaminantes em potencial. Já com a aplicação do método de GUS, apenas 5 agrotóxicos mostraram o mesmo potencial. A discordância entre os resultados pode ser justificada pelas especificações dos critérios adotados em cada modelo. O modelo EPA leva em consideração um maior número de parâmetros, como solubilidade, constante da Lei de Henry, especiação, meia-vida na água. No entanto, os agrotóxicos atrazina, imidacloprido, metolacolor, nicosulfuram, e tiametoxan mostraram concordância nos dois modelos, sendo classificados com alto potencial de contaminação em águas subterrâneas.

Segundo Marques (2005), compostos classificados na faixa de transição e de lixiviação pelo índice de GUS, podem oferecer risco potencial de contaminação. Os agrotóxicos azoxistrobina, 2,4 D, metamidofós, propiconazole e triazofós, os quais apresentaram índice de GUS em faixa de transição e alto potencial contaminante pelo critério EPA, também foram considerados contaminantes em potencial.

Os compostos acetamiprido, cletodim, difenoconazol, glifosato, mesotriona, metomil, paraquat e paration metil mostraram risco de contaminação intermediária. Os demais agrotóxicos não mostraram tendência a contaminar águas subterrâneas.

A FIGURA 21 mostra o resultado geral do potencial de contaminação em águas subterrâneas. Verifica-se que aproximadamente 48% dos agrotóxicos aplicados na região do Baixo Jaguaribe caracterizam-se como não contaminantes e portanto, não apresentam risco de contaminação em águas subterrâneas. No entanto uma parcela significativa de agrotóxicos apresentam alto potencial contaminante (em torno de 27%), além dos 21% com potencial contaminante intermediário, sendo possivelmente lixiviados ao lençol subterrâneo, após sua aplicação na agricultura. Com isso verifica-se a importância do uso controlado desses produtos para evitar a contaminação do meio ambiente.

Segundo Primel (2005), embora particularidades de solo e clima não sejam abordados, a análise do potencial de lixiviação, segundo os critérios propostos, pode ser uma ferramenta para a avaliação inicial do potencial de poluição ambiental por agrotóxicos, pois a conjunção de altas doses, alto potencial de lixiviação e solos com baixa capacidade de retenção sugerem uma situação de alto risco do agrotóxico para o meio ambiente



**FIGURA 21-** Resultado geral do potencial de contaminação em águas subterrâneas.

#### 5.2.7. Estudo das Águas superficiais

O Método de GOSS propõe critérios para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais através da classificação dos compostos em dois grupos: aqueles que podem ser transportados dissolvidos em água e aqueles que são transportados associados ao sedimento em suspensão. Considerando-se a meia-vida do princípio ativo no solo (DT50 solo), o coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo ( $K_{oc}$ ) e a solubilidade em água (S), obtidos na TABELA12, os princípios ativos foram classificados em alto, médio e baixo potencial de transporte associado ao sedimento (PTAS) ou dissolvido em água (PTDA). Os resultados na avaliação através do método de GOSS, encontram-se expressos na TABELA 14.

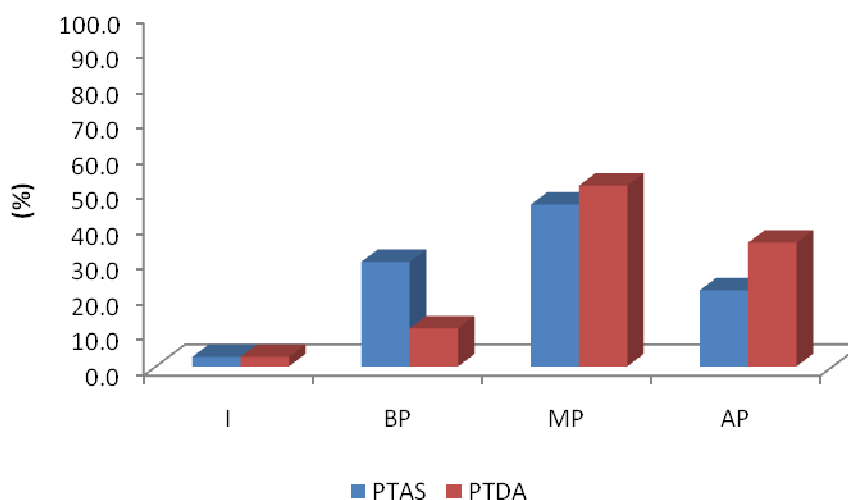
**TABELA 14** – Resultado da avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais (método de GOSS)

Princípio ativo	Potencial de transporte associado ao sedimento (PTAS)	RES	Potencial de transporte dissolvido em água (PTDA)	RES
	Critério		Critério	
Abamectina	NA	MP	NA	MP
Acefato	$DT50_{Solo} \leq 4, K_{oc} \leq 900, S \geq 0,5$	BP	NA	MP
Acetamiprido	$DT50_{Solo} \leq 4, K_{oc} \leq 900, S \geq 0,5$	BP	NA	MP
Atrazina	NA	MP	$DT50_{Solo} > 35, K_{oc} < 100.000, S \geq 1$	AP
Azoxistrobina	NA	MP	$DT50_{Solo} > 35, K_{oc} < 100.000, S \geq 1$	AP
Carbosulfano	NA	MP	$DT50_{Solo} < 35, S < 0,5$	BP
Cartap	I	I	I	I
Cipermetrina	$DT50_{Solo} \geq 40, K_{oc} \geq 1000$	AP	NA	MP
Cletodim	$DT50_{Solo} \leq 4, K_{oc} \leq 900, S \geq 0,5$	BP	NA	MP
Clorotalonil	NA	MP	NA	MP
Clorpirifós	$DT50_{Solo} \geq 40, K_{oc} \geq 1000$	AP	$DT50_{Solo} > 35, K_{oc} < 100.000, S \geq 1$	AP
2,4 D	$DT50_{Solo} \leq 40, K_{oc} \leq 900, S \geq 2$	BP	NA	MP
Difenoconazol	$DT50_{Solo} \geq 40, K_{oc} \geq 1000$	AP	$DT50_{Solo} > 35, K_{oc} < 100.000, S \geq 1$	AP
Endossulfan	$DT50_{Solo} \geq 40, K_{oc} \geq 1000$	AP	NA	MP
Esfenvarelato	$DT50_{Solo} \geq 40, K_{oc} \geq 1000$	AP	NA	MP
Espinosade	NA	MP	NA	MP
Fenitrotion	$DT50_{Solo} \leq 4, K_{oc} \leq 900, S \geq 0,5$	BP	$DT50_{Solo} < 35, K_{oc} \leq 700, S \geq 10$ e $\leq 100$	AP
Fenpropatrina	NA	MP	$DT50_{Solo} < 35, S < 0,5$	BP
Glifosato	NA	MP	NA	MP
Imidacloprido	NA	MP	$DT50_{Solo} > 35, K_{oc} < 100.000, S \geq 1$	AP
Lambda cialotrina	NA	MP	$K_{oc} > 100.000$	AP
Lufenurum	NA	MP	$DT50_{Solo} < 35, S < 0,5$	BP
Mancozeb	$DT50_{Solo} \leq 1$	BP	NA	MP
Mesotriona	$DT50_{Solo} \leq 40, K_{oc} \leq 500, S \geq 0,5$	BP	NA	MP
Metamidofós	$DT50_{Solo} \leq 4, K_{oc} \leq 900, S \geq 0,5$	BP	NA	MP
Metolaclo	NA	MP	$DT50_{Solo} > 35, K_{oc} < 100.000, S \geq 1$	AP
Metomil	$DT50_{Solo} \leq 40, K_{oc} \leq 500, S \geq 0,5$	BP	NA	MP
Nicosulfuron	$DT50_{Solo} \leq 40, K_{oc} \leq 500, S \geq 0,5$	BP	NA	MP
Paraquat	$DT50_{Solo} \geq 40, K_{oc} \geq 1000$	AP	$K_{oc} > 100000$	AP
Paration metil	$DT50_{Solo} \leq 40, K_{oc} \leq 500, S \geq 0,5$	BP	$DT50_{Solo} < 35, K_{oc} \leq 700, S \geq 10$ e $\leq 100$	AP
Piraclostrobina	NA	MP	NA	MP
Piriproxifem	NA	MP	$DT50_{Solo} < 35, S < 0,5$	BP
Propiconazole	$DT50_{Solo} \geq 40, K_{oc} \geq 1000$	AP	$DT50_{Solo} > 35, K_{oc} < 100.000, S \geq 1$	AP
Teflubenzuron	$DT50_{Solo} \geq 40, K_{oc} \geq 1000$	AP	NA	MP
Tiametoxam	NA	MP	$DT50_{Solo} > 35, K_{oc} < 100.000, S \geq 1$	AP
Triazofós	NA	MP	$DT50_{Solo} > 35, K_{oc} < 100.000, S \geq 1$	AP
Trifloxistrobina	NA	MP	NA	MP

AP: alto potencial; MP: médio potencial; BP: baixo potencial; I: inconclusivo (dado não disponível).

Dentre os princípios ativos estudados, 8 mostraram alto potencial de contaminação associado ao sedimento e 13 alto potencial de contaminação através do transporte dissolvido em água. Os agrotóxicos clorpirifós, difenoconazol, paraquat e propiconazole podem ser transportados dissolvidos em água ou associados ao sedimento. Por apresentarem baixa solubilidade em água, os compostos cipermetrina, endossulfan e esfenvarelato apresentam maior risco de contaminação pelo transporte associado ao sedimento.

A FIGURA 22 mostra que apenas uma pequena parcela de princípios ativos apresentam baixo potencial de contaminação em águas superficiais, correspondente a 10,8 % associado ao transporte dissolvido em água e 29,7% ao transporte através do sedimento. Maior parcela de agrotóxicos apresenta potencial de contaminação de intermediário a alto, podendo ser transportado mais facilmente dissolvido em água (51,4%). Dessa forma os agrotóxicos aplicados na região do perímetro Irrigado Jaguaribe Apodi, tendem a ser transportados as águas superficiais através do carreamento de águas de chuvas, as quais dissolvem os contaminantes presentes no ar, no solo e os dispersam no meio ambiente.



**FIGURA 22-** Resultado geral do potencial de contaminação em águas superficiais (Método de GOSS).

### **5.3. Métodos de Análises de Agrotóxicos em águas**

Baseado nos resultados da aplicação dos modelos de análise do potencial de contaminação em água, foram selecionados 12 agrotóxicos para o desenvolvimento das metodologias cromatográficas. Dentre os princípios ativos aplicados na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodí, foram selecionados 8 tipos (Paration Metil, Atrazina, Clorpirifós, Fenitrothion, Triazofós, Azoxistrobina, Propiconazole e Difenconazole) que apresentaram alto potencial de contaminação em água superficial ou subterrânea.

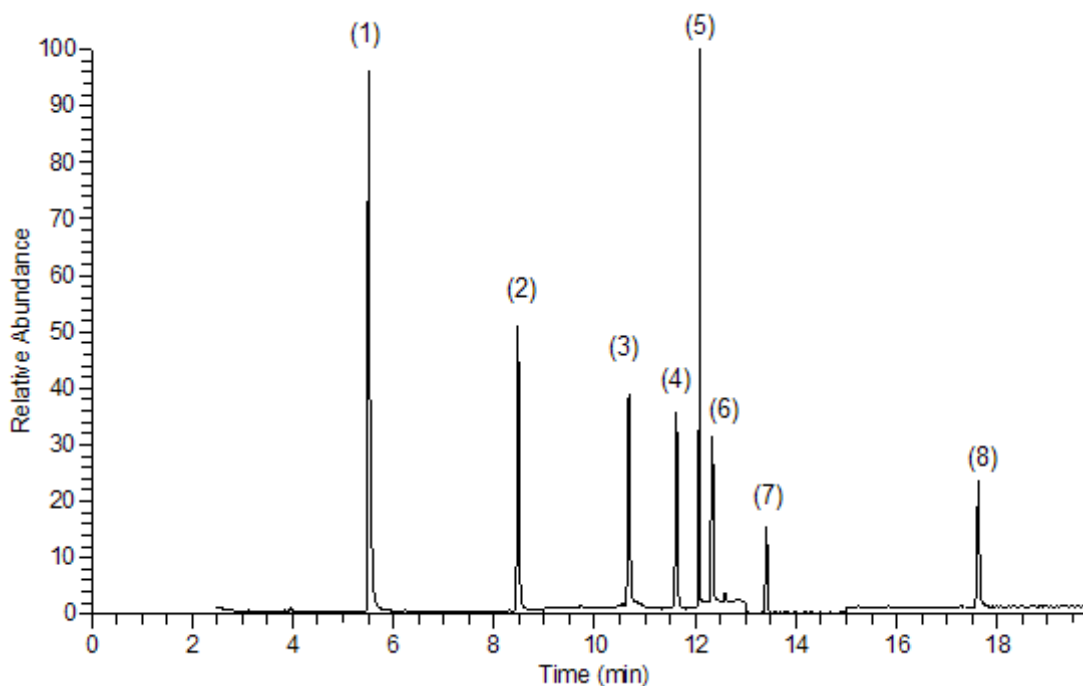
Além disso, o estudo pretendia avaliar alguns agrotóxicos, cujos níveis máximos de concentração são estabelecidos pela Portaria MS 518/2004 e Resoluções do CONAMA 357/2005 e 396/2008. Com isso, pretende-se discutir se os agrotóxicos geralmente controlados representam a realidade em relação aos contaminantes presentes nos recursos hídricos. Portanto, foram incluídos aos métodos cromatográficos, os agrotóxicos Molinato, Bentazona, Pendimentalina e Malation.

#### **5.3.1. Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS)**

##### **5.3.1.1- Otimização das condições cromatográficas (GC-MS)**

Foram inicialmente injetadas soluções individuais (1 µg/mL) dos agrotóxicos no modo SCAN (varredura) para determinação do tempo de retenção de cada composto e em seguida solução multielementar (1 µg/mL) para avaliar a resolução dos picos. A rampa de temperatura utilizada mostrou-se eficiente na separação dos compostos.

Método de análise por GC-MS usando modo SIM (Selected Íon Monitoring) foi obtido selecionando os íons quantitativos e qualitativos através dos espectros de massa de cada composto (FIGURA 23). O ANEXO 2 ilustra os espectros de massas dos agrotóxicos estudados.

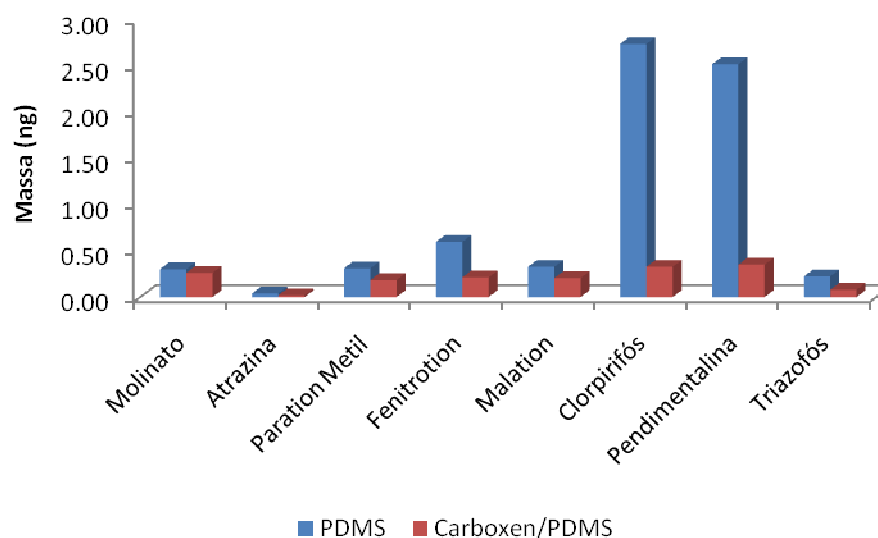


**FIGURA 23** – Cromatograma dos agrotóxicos: (1) Molinato, (2) Atrazina, (3) Paration Metil, (4) Fenitroton, (5) Malation, (6) Clorpirifós, (7) Pendimentalina, (8) Triazofós (Modo SIM, Conc: 10 µg/L; pH=7).

### 5.3.1.2. Otimização do método de Extração por SPME

#### 5.3.1.2.1. Seleção do tipo de fibra

A FIGURA 24 apresenta os resultados do estudo da extração dos agrotóxicos por SPME utilizando diferentes fibras. Os resultados mostram que a fibra PDMS 100 µm apresentou eficiência bem mais elevada que a Carboxen-PDMS 75µm na extração dos analitos estudados. Além do tipo de fibra, a sua espessura também pode ter influenciado na extração, pois fibras de maior espessura tendem a reter maiores quantidades dos analitos (PAWLISZYN,1997).



**FIGURA 24** - Seleção do tipo de fibra para análise dos agrotóxicos por SPME (Tempo de extr.: 30 min; Vol: 30 mL, Conc.: 1 µg/L, pH= 7).

Porém a seleção do tipo de fibra pode ser melhor avaliada pela determinação do valor do coeficiente de partição do analito entre a fase estacionária e a fase aquosa (K). Segundo Dugay (1998), o valor de K pode ser obtido através da Equação 6. A relação mostra que maiores valores de K, geram maiores quantidades de analito extraído:

$$K = \frac{n_s \cdot V_{aq}}{V_s (V_{aq} C_{aq} - n_s)} \quad \text{Equação 6}$$

Onde  $n_s$  é o número de mols do analito,  $V_{aq}$  é o volume de amostra,  $V_s$  é o volume da fase estacionária e  $C_{aq}$  a concentração inicial do analito. A determinação da constante K para os agrotóxicos estudados, foi realizada com os dois tipos de fibras e os valores encontram-se na TABELA 15.

**TABELA 15** - Cálculo da constante K para fibras CARB/PDMS e PDMS.

<b>Padrão</b>	<b>K<sub>CARB/PDMS (75um)</sub></b>	<b>K<sub>PDMS(100um)</sub></b>
Molinato	6,06x10 <sup>2</sup>	4,61x10 <sup>2</sup>
Atrazina	0,44 x10 <sup>2</sup>	0,59 x10 <sup>2</sup>
Paration Metil	4,23 x10 <sup>2</sup>	4,76 x10 <sup>2</sup>
Fenitroton	4,90 x10 <sup>2</sup>	9,23 x10 <sup>2</sup>
Malation	4,76 x10 <sup>2</sup>	5,01 x10 <sup>2</sup>
Clorpirifós	7,56 x10 <sup>2</sup>	45,7 x10 <sup>2</sup>
Pendimetalina	8,13 x10 <sup>2</sup>	41,7 x10 <sup>2</sup>
Triazofós	1,82 x10 <sup>2</sup>	3,43 x10 <sup>2</sup>

Verifica-se que maiores valores de K foram obtidos para a fibra PDMS, exceto para o molinato. Apesar do analito ter apresentado maior quantidade de massa retida usando fibra PDMS (FIGURA 24), o cálculo de K, leva em consideração a espessura da fibra. Portanto, uma menor quantidade de massa retida em uma fibra de 75 µm, representa maior eficiência, quando comparada com uma massa um pouco superior na fibra de 100 µm.

Desta forma os valores de massa de fibra de PDMS para clorpirifós e pendimetalina, são particularmente notáveis porque é em torno de 5 vezes maior do que os agrotóxicos citados. Isso pode ser verificado pelos valores de log Kow, citados na TABELA 12. Os agrotóxicos com menor polaridade, clorpirifós (log Kow = 4,7) e pendimetalina (log Kow = 5,2), apresentaram uma maior quantidade de massa retida devido a maior afinidade pela fibra PDMS (apolar). Resultados similares foram obtidos por Beltran *et al.* (1998) e Silva *et al.* (1999) para a extração de agrotóxicos organofosforados usando fibras PDMS e PA. Segundo Dugay (1998), fibras Carboxen-PDMS são mais apropriadas para moléculas de menor tamanho e mais voláteis.

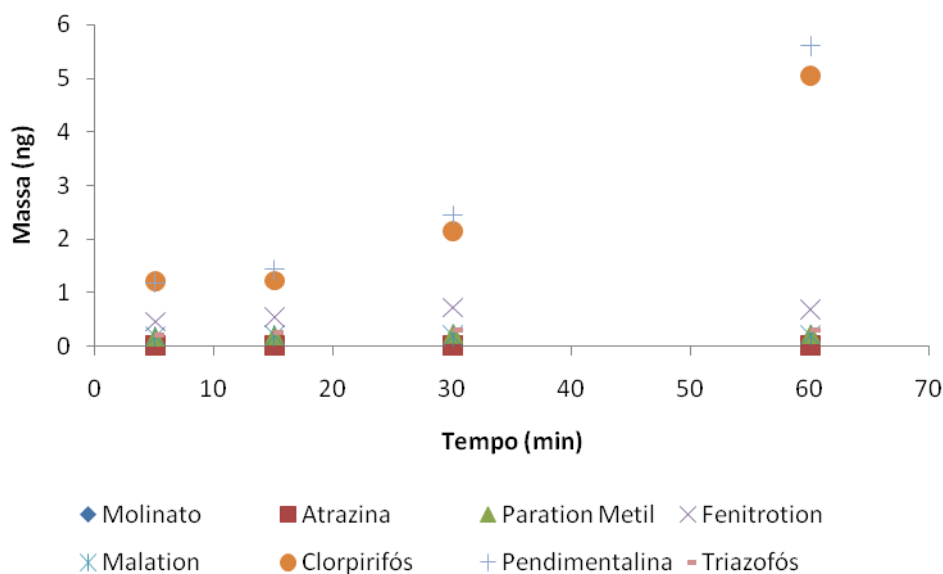
Dessa forma a fibra PDMS 100 µm, foi adotada para os estudos seguintes. Outros autores também obtiveram resultados satisfatórios ao utilizar fibras PDMS 100 µm para análise de agrotóxicos em matrizes aquosas (SILVA *et al.*, 1999).

#### 5.3.1.2.2. Estudo do tempo de equilíbrio

Estudo do tempo de equilíbrio foi realizado variando o tempo de exposição da fibra na solução fortificada (1,0 µg/L). De acordo com os resultados, expressos na FIGURA 25, verifica-se que o equilíbrio é atingido em torno de 30 minutos para a maioria dos compostos, exceto para o clorpirifós e pendimetalina. Dessa forma adotou-se o tempo de 30 minutos



para os estudos posteriores. Diversos autores também utilizam tempo 15-45 minutos para extração de agrotóxicos em água (SAURET-SZCZEPANSKI, 2006; BARRIONUEVO E LANÇAS, 2001; KOMATSU E VAZ, 2004)



**FIGURA 25** – Estudo do tempo de equilíbrio na extração dos agrotóxicos por SPME (Fibra PDMS 100  $\mu$ m, Vol: 30 mL, Conc.: 1  $\mu$ g/L, pH= 7).

#### 5.3.1.2.3. Estudo do volume de amostra

Diferentes volumes foram avaliados na extração dos agrotóxicos por SPME. Segundo Pawliszyn (1997) o volume de amostra também deve ser otimizado em SPME, por interferir na sensibilidade da análise. Para uma determinada concentração, maiores volumes de amostra irão proporcionar maior sensibilidade.

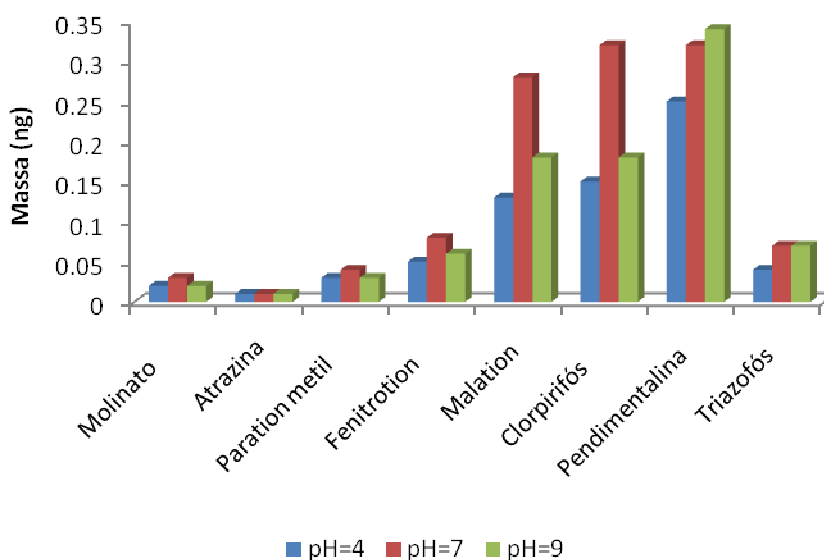
Como mostra a TABELA 16, verifica-se que um volume de 20 mL é suficiente para recuperação dos agrotóxicos nas condições utilizadas, sendo portanto, esse valor adotado para as análises seguintes dessa pesquisa.

**TABELA 16**– Efeito da variação do volume de amostra na massa (ng) extraída dos agrotóxicos por SPME

<b>Padrão</b>	<b>10 mL</b>	<b>20 mL</b>	<b>40 mL</b>	<b>80 mL</b>
Molinato	0,09	0,08	0,10	0,11
Atrazina	0,02	0,02	0,02	0,02
Paration Metil	0,13	0,15	0,15	0,15
Fenitroton	0,16	0,17	0,17	0,18
Malation	0,10	0,12	0,12	0,13
Clorpirifós	0,20	0,30	0,31	0,31
Pendimentalina	0,23	0,30	0,35	0,37
Triazofós	0,10	0,12	0,12	0,13

#### 5.3.1.2.4. Influência da variação do pH da amostra

A FIGURA 26 mostra o efeito da variação do pH da amostra na retenção dos agrotóxicos utilizando extração por SPME. De acordo com os resultados, para valores de pH 3, 7 e 9 não houve influência significativa na extração dos agrotóxicos Molinato, Atrazina, Paration Metil, Fenitroton, Pendimentalina e Triazofós. Os agrotóxicos Malation e Clorpirifós foram extraídos com maior eficiência em pH=7. Dessa forma, para análises posteriores, foi adotado pH =7.



**FIGURA 26**– Estudo da variação do pH da amostra em relação a massa (ng) dos agrotóxicos extraídos por SPME (Fibra PDMS 100 µm, Vol: 20 mL, Tempo ext.: 30 min, Conc.: 1 µg/L).

### 5.3.1.3. Validação do método (GC-MS)

Foram analisados diferentes concentrações na faixa de 0,01-20,0 µg/L dos agrotóxicos molinato, atrazina, paration metil, fenitrothion, malation, clorpirifós, pendimetalina e triazofós, após extração por SPME. A TABELA 17 apresenta os resultados obtidos da curva de calibração e os respectivos coeficientes de correlação, repetibilidade, LD e LQ do método. As curvas de calibração obtidas encontram-se ilustradas no ANEXO 3.

Os resultados mostram elevada correlação entre as concentrações das amostras e as áreas obtidas, expressas pelo valor do coeficiente de correlação  $R > 0,99$ . A repetibilidade foi satisfatória, verificada através dos baixos valores do desvio padrão (0,08-0,2) e do coeficiente de variação (6-11%). Segundo a ABNT NBR 14029 (2005), para níveis de concentração de 1µg/L, valores do CV até 35% são considerados aceitáveis.

Os LD (0,001-0,010 µg/L) foram próximos aos encontrados na literatura. Komatzu e Vaz (2004) validaram método multirresíduo para 6 tipos de agrotóxicos, utilizando extração por SPME e obtiveram valores dos LD na faixa de 0,004 - 0,1 µg/L.

**TABELA 17-** Parâmetros de validação dos agrotóxicos após extração por SPME/ GC-MS (Modo SIM).

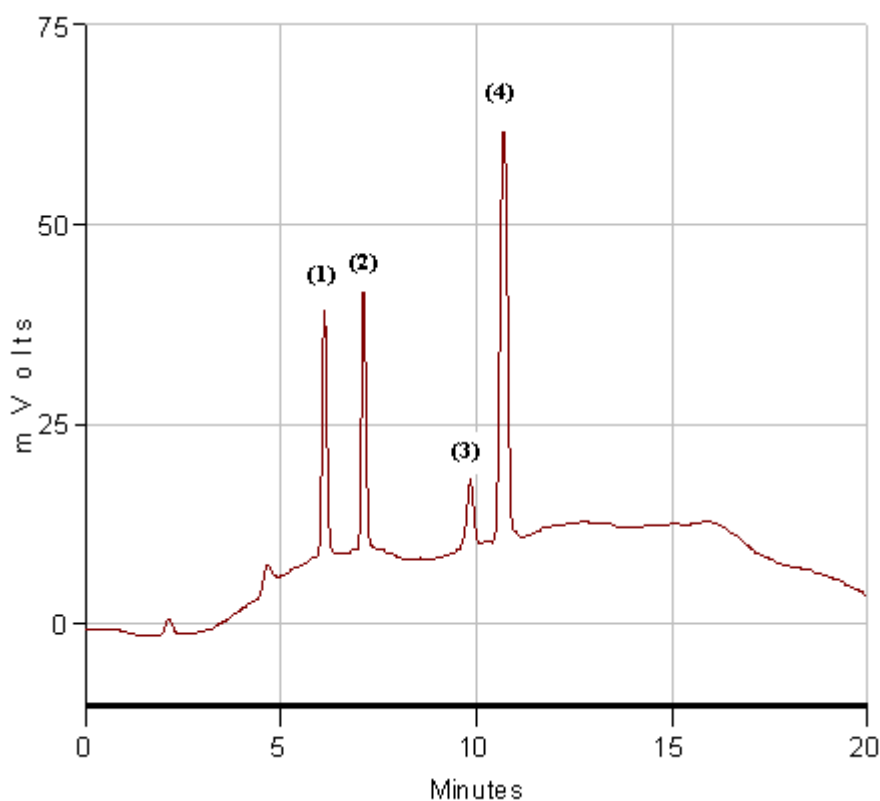
<b>Padrão</b>	<b>Faixa de Trabalho (µg/L)</b>	<b>Nº Pontos</b>	<b>Equação da Curva</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LD Método (µg/L)</b>	<b>LQ Método (µg/L)</b>	<b>SD</b>	<b>CV (%)</b>
Molinato	0,05-10,00	6	$y = 1468708,1x + 75521,6$	0,9969	0,001	0,004	0,08	6,33
Atrazina	0,05-10,00	7	$y = 239723,0x + 24631,8$	0,9907	0,010	0,033	0,11	11,17
Paration Metil	0,01-1,00	7	$y = 470670,6x + 77091,2$	0,9938	0,002	0,008	0,19	7,45
Fenitroton	0,05-5,00	6	$y = 1062301,0x + 102332,7$	0,9979	0,002	0,008	0,25	11,80
Malation	0,01-1,00	6	$y = 3272721,6x + 55805,9$	0,9986	0,002	0,008	0,10	10,60
Clorpirifós	0,05-5,00	6	$y = 1468710,9x - 75521,7$	0,9969	0,001	0,004	0,24	10,16
Pendimetalina	0,05-10,00	6	$y = 2778121,0x - 521616,8$	0,9954	0,001	0,004	0,15	8,67
Triazofós	0,05-10,00	7	$y = 1413492,2x - 37451,7$	0,9920	0,002	0,008	0,09	9,57

## 5.3.2. Cromatografia Líquida (HPLC-UV)

### 5.3.2.1. Validação do Método

#### 5.3.2.1.1 Seletividade, Linearidade, Repetibilidade, Limites de Detecção e Quantificação e Recuperação

Foram inicialmente injetadas soluções individuais dos agrotóxicos (5 µg/mL) para determinação do tempo de retenção e em seguida solução multielementar (5 µg/mL) para verificar a separação dos compostos (seletividade). O gradiente de eluição utilizado mostrou-se eficiente na separação dos compostos, como mostra o cromatograma da FIGURA 27.



**FIGURA 27** – Cromatograma dos agrotóxicos utilizando HPLC-UV: (1) Bentazona, (2) Azoxistrobina (3) Propiconazole, (4) Difenconazole. (FM Gradiente: Ac. Fosfórico 0,1%: Metanol; Coluna C18, Conc. 5 µg/mL, pH = 4).

Os resultados dos parâmetros de validação encontram-se descritos na TABELA 18. As curvas de calibração obtidas estão ilustradas no ANEXO 4. O limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) do equipamento e a faixa de trabalho foram divididos pelo fator de concentração ( $f= 250$ ), para obtenção do LD, LQ e faixa de trabalho do método. Os LD encontrados nos resultados ( $0,08-0,8 \mu\text{g/L}$ ), foram próximos aos níveis encontrados na literatura (MARTINEZ *et al.*, 2000)

A repetibilidade do método foi avaliada através do desvio padrão de sucessivas injeções da amostra fortificada ( $5 \mu\text{g/mL}$ ) e mostraram-se satisfatórios, através dos baixos valores de desvio padrão (SD) e coeficientes de variação (CV). Coeficiente de variação até 16% é considerado aceitável, para concentrações em torno de  $1\mu\text{g/mL}$  (ABNT NBR 14029, 2005).

Estudos para avaliar a percentagens de recuperação dos analitos foram realizados utilizando cartuchos, C18, Envi-Carb, e DVB. Um volume de 250 mL de solução aquosa de concentração  $40 \mu\text{g/L}$  dos agrotóxicos foram percoladas nos cartuchos previamente tratados, sendo posteriormente eluidas com 1 mL de metanol. No entanto os cartuchos Envi-carb e DVB, apresentaram resultados insatisfatórios, nas condições estudadas, expressos pelas baixas percentagens de recuperação.

A TABELA 19 mostra os resultados do estudo de recuperação em três níveis de recuperação, utilizando cartuchos C18 e metanol como eluente. O volume do eluente (1 mL) mostrou ser suficiente para pré-concentração dos compostos, não sendo necessário a utilização de volumes maiores. Os resultados mostraram ser satisfatórios com percentagens de recuperação variando entre 76-116%. Segundo ABNT NBR 14029:2005, a faixa de recuperação aceitável para nível de concentração de  $10\mu\text{g/L}$  é de 60-115%.

A recuperação obtida para cada nível de concentração (TABELA 19) apresentou baixos valores do desvio padrão relativo (3-10%). Rissato *et al.* (2004) encontraram valores de recuperação variando de 80 a 99%, com desvios padrão relativos de 3 a 6% ( $n=5$ ) para os seis organoclorados estudados, utilizando extração por SPE.

**TABELA 18** - Parâmetros de validação dos agrotóxicos Bentazona, Azoxistrobina, Propiconazole e Difenconazole.

<b>Padrão</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Faixa de Trabalho (µg/L)</b>	<b>Nº Pontos</b>	<b>Curva</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LD Método (µg/L)</b>	<b>LQ Método (µg/L)</b>	<b>SD</b>	<b>CV (%)</b>
Bentazona	6,11	4,0-40,0	5	$y = 98501,1x - 17415,8$	0,9948	0,3	1,0	0,27	5,39
Azoxistrobina	7,11	1,0-40,0	6	$y = 96950,0x - 11814,5$	0,9972	0,3	1,0	0,01	0,27
Propiconazole	9,84	4,0-40,0	5	$y = 35292,0x - 30828,0$	0,9913	0,8	2,6	0,09	2,3
Difenconazole	10,71	0,4-20,0	6	$y = 232608,0x + 6293,5$	0,9945	0,08	0,3	0,03	0,6

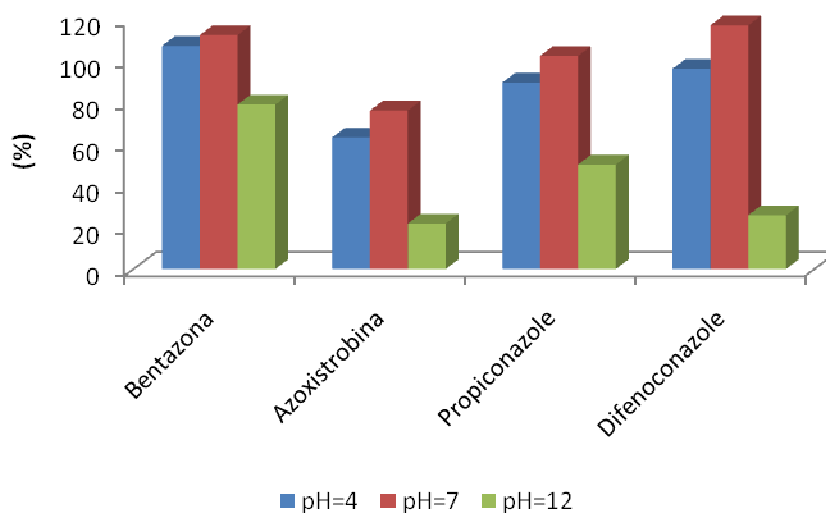
**TABELA 19**- Percentagens de recuperação dos agrotóxicos Bentazona, Azoxistrobina, Propiconazole e Difenconazole, utilizando cartuchos C18 (500 mg/6mL).

<b>Padrão</b>	<b>% Rec 40 µg/L</b>	<b>% Rec 20 µg/L</b>	<b>% Rec 4 µg/L</b>
Bentazona	112,26 ± 7,44	112,03 ± 3,53	103,13 ± 10,42
Azoxistrobina	76,04 ± 9,76	88,71 ± 4,48	77,73 ± 8,80
Propiconazole	102,27 ± 3,41	95,76 ± 6,83	97,24 ± 7,68
Difenconazole	116,96 ± 6,76	105,12 ± 4,73	99,69 ± 9,67

### 5.3.2.2. Efeito da variação do pH da amostra

Para verificar a influência da variação do pH da amostra na recuperação dos agrotóxicos através dos cartuchos C18, foram utilizadas soluções de concentração 40 µg/L dos agrotóxicos, com diferentes valores de pH (4, 7 e 9). Os resultados obtidos do estudo do efeito do pH encontram-se ilustrados na FIGURA 28. Observa-se que em pH=9 foram verificados as menores percentagens de recuperação (21-78%) devido possivelmente a dissociação das moléculas do analito (possuem baixos valores de pKa), gerando fraca interação com o adsorvente (C18). Portanto, para análise dos agrotóxicos bentazona, azoxistrobina, propiconazole e difenoconazole por HPLC, foi feita correção do pH das amostras para pH=4 para melhor conservação dos agrotóxicos e para garantir menor quantidade da forma dissociada, facilitando a extração por SPE.

Primel *et al.* (2005) utilizaram métodos de análise dos pesticidas 2,4 D, Bentazona, Clomazone, Quincloraq, Propanil com correção do pH das amostras utilizando ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1:1 v/v).



**FIGURA 28-** Efeito da variação do pH da amostras na análises dos agrotóxicos Bentazona, Axostrobina, Propiconazole e Difenoconazole (FM Gradiente: Ac. Fosfórico 0,1%: Metanol; Coluna C18, Conc.: 40 µg/L).



## **5.4. Análise das amostras de água coletadas na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE**

### 5.4.1. Análise dos parâmetros físico-químicos da água

A poluição do meio aquático pode causar alterações dos parâmetros físico-químicos. Durante o momento da coleta foram medidos os parâmetros físico-químicos pH, temperatura e condutividade, para se ter um controle da qualidade da água e da influência das variações sazonais durante os diferentes períodos de coleta. Os resultados dos parâmetros físico-químicos encontram-se na TABELA 20.

A determinação do pH indica a condição de acidez, neutralidade ou alcalinidade da água. Valores de pH elevado podem estar associados ao processo de eutrofização, afetando a vida aquática, além de provocar incrustações nas tubulações de água. A variação do pH também influencia no equilíbrio de compostos químicos. De acordo com os resultados observa-se que o pH do canal tem tendência a ser alcalino ( $\text{pH} > 8$ ) e mantiveram seus valores variando de 7,9-9,4. Já o pH das águas subterrâneas se manteve mais baixo entre (6,4-8,0) durante todas as coletas.

Em relação a temperatura, as amostras mantiveram valor entre 27-35°C, sendo verificada em média variação de aproximadamente 2°C de uma coleta para outra. Segundo Piveli (2006), o aumento da temperatura provoca o aumento das velocidades das reações, facilitando a degradação dos compostos orgânicos.

A condutividade expressa quantitativamente a capacidade de conduzir corrente elétrica e está relacionada com a presença de substâncias dissolvidas na água, sendo dependente da temperatura. De acordo com os valores observados na TABELA 20, verifica-se que amostras das águas do canal do DIJA e dos reservatórios, apresentaram valores de condutividade bem inferiores (entre 253-299  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) às encontradas nas amostras de poços (647-1943  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Isso ocorre devido a influência da dissolução dos sais presentes no solo, em contato com os aquíferos subterrâneos, os quais contribuem para o aumento da condutividade de águas subterrâneas. Os poços estudados encontra-se localizados no município de Quixeré onde há predominância do solo da Formação Jandaíra, caracterizada pela presença de rochas calcárias (calcita e dolomita). O Aquífero Jandaíra consiste na segunda maior reserva hídrica do Estado.

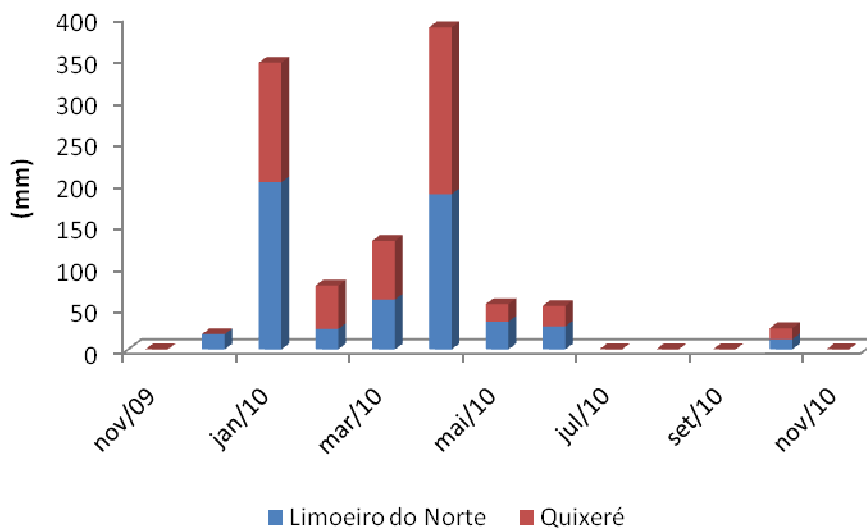
**TABELA 20-** Resultados dos parâmetros físico-químicos (pH, temperatura e condutividade) das águas superficiais e subterrâneas, durante o período de Nov/2009 a Nov/2010.

Amostra	Nov/09			Mar/10			Jul/10			Nov/10		
	pH	Temp. (°C)	Cond. (µS/cm)	pH	Temp. (°C)	Cond. (µS/cm)	pH	Temp. (°C)	Cond. (µS/cm)	pH	Temp. (°C)	Cond. (µS/cm)
C01-BP	8,06	30,6	266	8,22	32,7	277	7,89	29,83	184	8,16	30,49	193
C02-TN	8,05	29,9	265	8,32	32,2	280	7,90	29,28	184	8,43	30,73	196
C03-SM	8,59	30,8	262	8,38	31,8	279	8,01	29,13	182	8,41	31,26	195
C04-CB	8,88	31,7	260	8,42	32,1	278	8,49	32,97	181	9,22	35,05	194
C05-EN	8,64	29,6	262	9,03	31,3	278	8,89	27,15	184	8,77	32,12	193
C06-TM	9,36	30,7	253	8,10	30,4	277	8,36	33,98	175	8,58	31,55	200
C07-CP	8,76	29,7	259	8,16	30,7	286	7,89	28,90	178	8,54	31,95	199
P01-MP	6,80	30,9	1520	8,01	29,2	1460	6,45	31,98	1050	6,68	30,87	1023
P02-SA	7,03	32,0	1652	7,25	32,0	1701	6,65	32,53	1140	6,87	31,21	1192
P03-SC	6,99	30,9	1953	8,07	29,5	1814	6,64	31,90	1358	7,10	31,16	1269
P04-LC	6,95	31,7	1685	8,08	29,7	1531	6,99	32,87	1194	7,04	30,05	1071
P05-KM	7,21	32,1	989	7,26	31,2	969	6,84	31,91	689	6,85	31,31	675
P06-SP	7,15	32,0	913	7,24	30,9	879	6,76	32,39	639	6,88	32,35	609
P07-SU	7,12	30,9	1150	7,01	30,2	1150	6,48	31,65	807	6,78	30,64	790
P08-BE	7,17	30,9	1163	7,96	29,5	1437	6,45	32,02	813	6,73	30,57	1001

Poços profundos situados no sistema cristalino, geralmente possuem águas de qualidade regular devido a dissolução dos sais, podendo-se encontrar águas muito duras (carbonatadas), devido ao longo tempo de permanência das mesmas quando o fraturamento não oferece condições de circulação, ou quando o aquífero não recebe recarga (COGERH, 2009).

Dentre os poços analisados, nos municípios de Quixeré e Limoeiro do Norte, 6 são tubulares, com profundidade variando entre 40-90 metros e 2 amazonas. A água dos poços é utilizada para fins de abastecimento humano e irrigação. Em relação aos aspectos hidrodinâmicos, os poços tubulares possuem vazão entre 40-80 m<sup>3</sup>/h. A grande maioria dos poços são de uso particular, sendo uma menor parcela de uso público.

Variações sazonais podem influenciar a qualidade das águas, através da modificação dos parâmetros físico-químicos. A FIGURA 30 mostra os dados pluviométricos registrados pela FUNCEME, nos municípios de Limoeiro do Norte e Quixeré, durante o período das coletas (Nov/2009 a Nov/2010). De acordo com os dados, os maiores picos pluviométricos foram verificados nos meses de Jan/2010 e Abr/2010.



**FIGURA 30** - Dados pluviométricos dos municípios de Limoeiro do Norte e Quixeré, durante o período de Nov/2009-Nov/2010 (Fonte: FUNCEME, 2011).

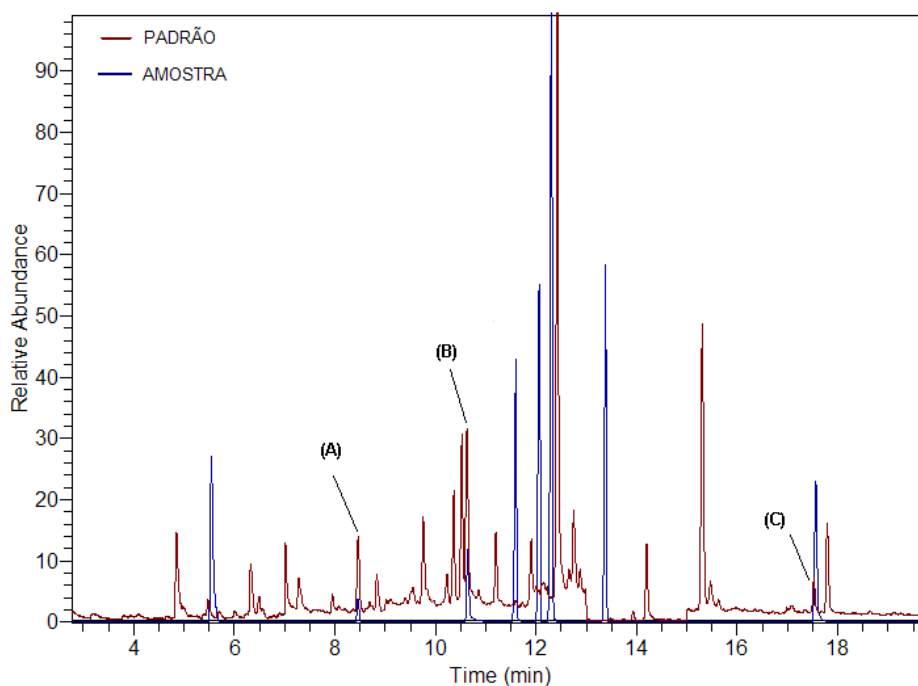
A recarga no período chuvoso é responsável por mudanças nos valores de condutividade. Dependendo do sistema aquífero, do tipo de solo, e da intensidade das chuvas, pode haver carreamento de águas mais concentradas ou mais diluídas, em relação ao teor de contaminantes. Após a recarga dos aquíferos no período chuvoso, foram verificados uma diminuição dos valores de pH e condutividade das águas subterrâneas, durante os meses de Jul/2010 e Nov/2010.

#### 5.4.2. Análise dos resíduos de agrotóxicos nas amostras de água

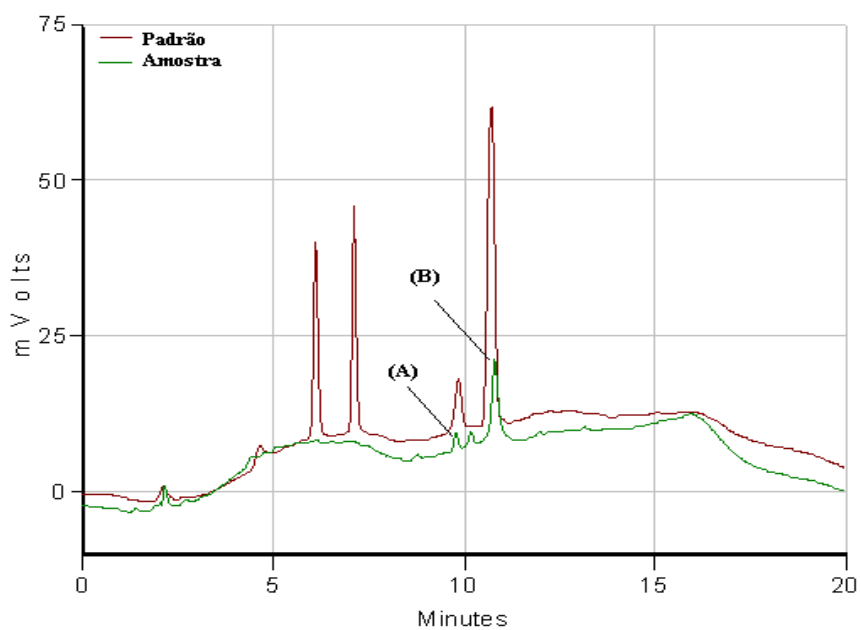
Foram analisadas um total de 60 amostras de água, em 15 pontos de coleta, sendo 7 amostras provenientes do canal do DIJA e de reservatórios e 8 amostras de poços utilizados para irrigação e abastecimento humano, nos municípios de Limoeiro do Norte e Quixeré-CE, situados na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi.

De acordo com os resultados foram detectados os agrotóxicos propiconazole, difenoconazole, azoxistrobina, clorpirifós, metil paration e atrazina, os quais pertencem a uma variedade de grupos químicos e diferentes tipos de uso. A FIGURA 30 ilustra a o cromatograma obtido em amostra de água contaminada por atrazina, metil paration e triazofós, detectados através do método por GC-MS. Contaminação causada por resíduos de propiconazole e difenoconazole, analisados por HPLC-UV, podem ser verificados na FIGURA 31.

As TABELAS 21 e 22 mostram os valores das concentrações individuais e totais (em  $\mu\text{g/L}$ ) dos agrotóxicos estudados, 60 amostras de águas superficiais e subterrâneas.



**FIGURA 30-** Cromatograma representando a contaminação da água por agrotóxicos detectados por GC-MS: (A) Atrazina, (B) Metil Paration e (C) Triazofós.



**FIGURA 31-** Cromatograma representando a contaminação da água por agrotóxicos detectados por HPLC/UV: (A) Propiconazole, (B) Difenonazole.

**TABELA 21** – Resultado da análise de agrotóxicos para águas superficiais durante o período de Nov/2009 a Nov/2010.

Amostra	Nov/2009		Mar/2010		Jul/2010		Nov/2010	
	Conc. Indiv.	Conc. Total µg/L	Conc. Indiv.	Conc. Total µg/L	Conc. Indiv.	Conc. Total µg/L	Conc. Indiv.	Conc. Total µg/L
C01-BP	Triazofós 6,56 µg/L Propiconazole 5,72 µg/L	12,28	Propiconazole 3,84 µg/L Clorpirifós 0,39 µg/L	4,23	Atrazina 0,36µg/L Metil Paration 0,39 µg/L Triazofós 0,19 µg/L Propiconazole 4,25 µg/L	5,19	Clorpirifós 0,42 µg/L Difenoconazole 6,93 µg/L Atrazina 0,96 µg/L	8,31
C02-TN	Azoxistrobina 1,12 µg/L	1,12	Propiconazole 8,26 µg/L Clorpirifós 0,40 µg/L	8,66	Atrazina 0,06µg/L Clorpirifós 0,30 µg/L Propiconazole 7,28 µg/L Difenoconazole 2,56 µg/L	10,20	Clorpirifós 0,47 µg/L Difenoconazole 6,65 µg/L Atrazina 0,12 µg/L	7,20
C03-SM	Propiconazole 5,15 µg/L	5,15	Propiconazole 7,01 µg/L	7,01	Clorpirifós 0,48 µg/L Propiconazole 4,22 µg/L Difenoconazole 2,66 µg/L Atrazina 0,15µg/L	7,51	Clorpirifós 0,63 µg/L Propiconazole 7,75 µg/L Difenoconazole 5,84 µg/L	14,22
C04-CB	Azoxistrobina 1,10 µg/L	1,10	Propiconazole 5,43 µg/L	5,43	Propiconazole 3,96 µg/L	3,96	Clorpirifós 0,42 µg/L Atrazina 0,51 µg/L Propiconazole 10,14 µg/L Difenoconazole 6,23 µg/L	17,30
C05-EN	Triazofós 2,55 µg/L Azoxistrobina 1,36 µg/L Propiconazole 7,70 µg/L	11,61	Propiconazole 4,81 µg/L Difenoconazole 2,76 µg/L Clorpirifós 0,52 µg/L	8,09	Clorpirifós 0,38 µg/L Propiconazole 6,72 µg/L Atrazina 0,21µg/L	7,31	Clorpirifós 0,52 µg/L Propiconazole 5,41 µg/L	5,93
C06-TM	Triazofós 6,91 µg/L Azoxistrobina 1,16 µg/L Difenoconazole 0,45 µg/L	8,52	Propiconazole 5,14 µg/L Difenoconazole 2,69 µg/L	7,83	Atrazina 0,08 µg/L Metil Paration 0,33 µg/L Propiconazole 4,23 µg/L	4,64	Clorpirifós 0,51 µg/L Atrazina 0,46 µg/L Propiconazole 8,36 µg/L Difenoconazole 6,28 µg/L	15,60
C07-CP	Propiconazole 5,90 µg/L	5,9	Propiconazole 4,58 µg/L Difenoconazole 2,68 µg/L Clorpirifós 0,53	7,79	Atrazina 0,24µg/L Clorpirifós 0,35 µg/L Propiconazole 5,42 µg/L	6,01	Clorpirifós 0,38 µg/L Propiconazole 8,08 µg/L Difenoconazole 5,68 µg/L	14,14

**TABELA 22** – Resultado da análise de agrotóxicos para águas subterrâneas durante o período de Nov/2009 a Nov/2010.

Amostra	Nov/2009		Mar/2010		Jul/2010		Nov/2010	
	Conc. Indiv.	Conc. Total (µg/L)	Conc. Indiv.	Conc. Total (µg/L)	Conc. Indiv.	Conc. Total (µg/L)	Conc. Indiv.	Conc. Total (µg/L)
P01-MP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	Atrazina 1,45µg/L	1,45
P02-SA	Propiconazole 4,00 Difenoconazole 0,40 µg/L	4,40	Propiconazole 4,73 µg/L	4,73	<LD	<LD	<LD	<LD
P03-SC	Difenoconazole 0,33 µg/L	0,33	Difenoconazole 3,32 µg/L	3,32	Atrazina 0,09 µg/L	0,09	Atrazina 0,11 µg/L	0,11
P04-LC	Triazofós 7,74 µg/L Azoxistrobina 1,17 µg/L	8,91	Propiconazole 4,41 µg/L Difenoconazole 2,61 µg/L Atrazina 0,13 µg/L	7,15	Propiconazole 3,85 µg/L Difenoconazole 2,70 µg/L	6,55	Propiconazole 4,58 µg/L Atrazina 0,36 µg/L	4,94
P05-KM	Propiconazole 5,91 µg/L	5,91	Propiconazole 4,47 µg/L Difenoconazole 2,61 µg/L	7,08	Difenoconazole 3,34 µg/L	3,34	Atrazina 0,51 µg/L Difenoconazole 0,37 µg/L	0,88
P06-SP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P07-SU	Propiconazole 7,69 µg/L	7,69	Propiconazole 6,19 µg/L	6,19	Atrazina 0,37 µg/L	0,37	<LD	<LD
P08-BE	Triazofós 2,27 µg/L	2,27	<LD	<LD	<LD	<LD	Atrazina 0,28µg/L Difenoconazole 0,46 µg/L	0,74

Os agrotóxicos propiconazole e difenoconazole estiveram presentes em águas superficiais e subterrâneas em todas as coletas, apresentando os maiores níveis de concentração detectados (3,84 - 10,14 e 0,33 - 6,93 µg/L, respectivamente). Propiconazole e difenoconazole são fungicidas utilizados principalmente no cultivo da banana.

A região da Chapada do Apodi vem enfrentando o problema da Sigatoka-amarela, doença causada pelo fungo *Mycosphaerella musicola* Leach, que ao infectar as folhas provoca morte prematura da planta (RIGOTTO, 2008). Com isso as empresas têm adotado práticas de controle da doença, através da aplicação dos agrotóxicos. Difenoconazole tem sido aplicado no cultivo da banana, através de pulverizações aéreas na região da Chapada do Apodi (MARINHO, 2010).

Segundo Rigotto (2010), a Comunidade de Tomé é a que mais apresenta queixas sobre a qualidade da água, sendo exposta aos venenos da pulverização aérea por até seis vezes ao ano. De acordo com os resultados obtidos, a água utilizada para abastecimento da comunidade de Tomé foi a que apresentou um dos níveis mais elevados de contaminação, chegando a atingir 15,6 µg/L, em Nov/2010.

A partir da segunda coleta verificou-se o surgimento de contaminação pelos agrotóxicos clorpirifós e atrazina, os quais permaneceram presente nas análises posteriores, porém em níveis mais baixos (0,30-0,63 e 0,06-1,45 µg/L, respectivamente). Atrazina tem sido aplicado na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, no controle de ervas daninhas em cultivos de milho e sorgo. É considerado um herbicida moderadamente persistente no meio ambiente, se decompondo em água em um período de 3 meses.

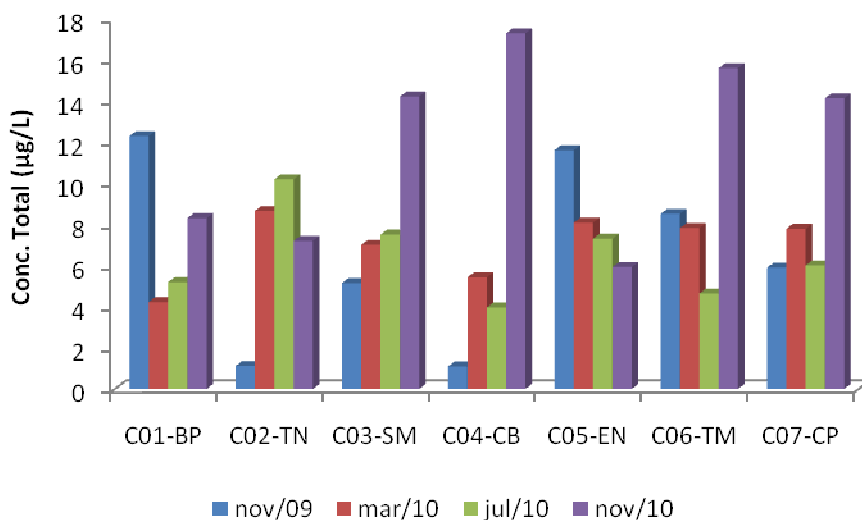
Algumas contaminações pontuais foram verificadas para os agrotóxicos azoxistrobina, triazofós e metil paration. O agrotóxico azoxistrobina esteve presente apenas na primeira coleta (Nov/2009), de modo semelhante ao triazofós, detectado apenas em Nov/2009 e em uma amostra de água superficial (C01-BP), em Jul/2010. Azoxistrobina é um fungicida aplicado nos cultivos de melão e banana. Possui baixa volatilidade, mas é suscetível a fotólise (MILHOME, 2009). Triazofós é um agrotóxico da classe dos organofosforados com elevada toxicidade (Classe II) para mamíferos. Metil paration foi detectado apenas em duas amostras de águas superficiais durante a terceira coleta. De acordo com suas propriedades físico-químicas, é considerado um inseticida pouco solúvel em água e que se decompõe rapidamente em meio alcalino, como as águas do Canal do DIJA.

Os agrotóxicos molinato, malation, pendimentalina e bentazona, que possuem limites de concentração estabelecidos pelas legislações brasileiras, não foram detectados nas amostras

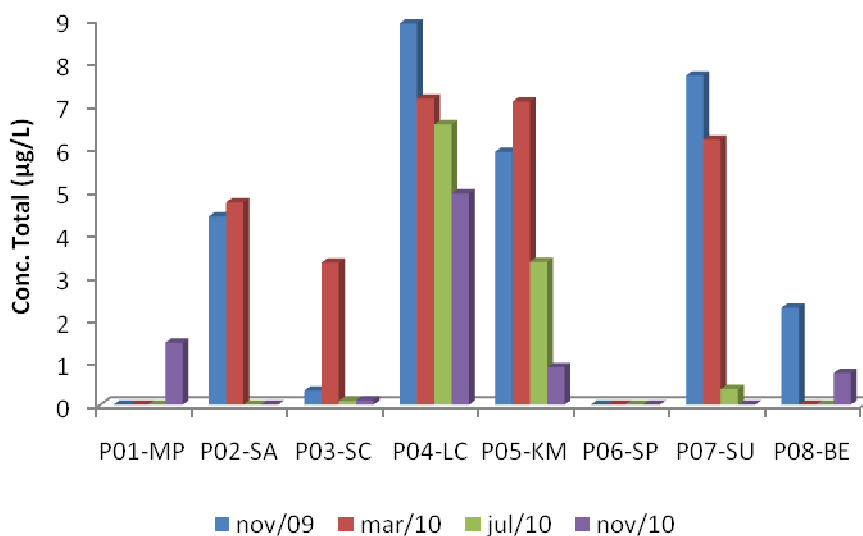


analisadas. Fenitrothion apesar de ser aplicado na região do Baixo Jaguaribe, não foi detectado durante o período estudado.

Os resultados dos níveis totais de resíduos, podem ser melhor observados nas FIGURAS 32 e 33, as quais revelam as variações das contaminações para cada localidade durante as quatro coletas.



**FIGURA 32** – Concentrações totais dos agrotóxicos em amostras de águas superficiais, na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodí, durante o período de Nov/2009 a Nov/2010.

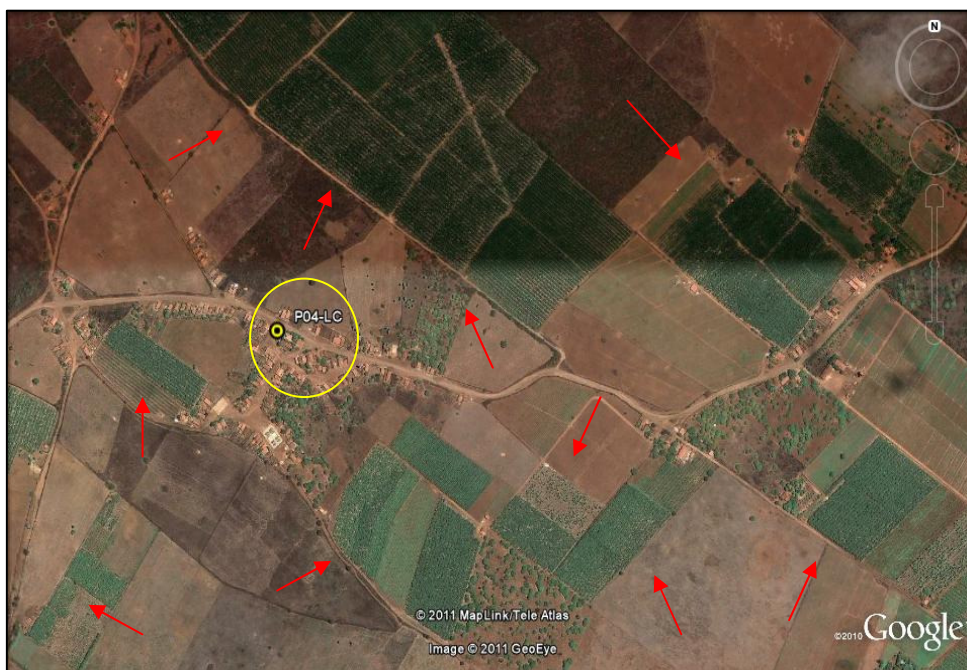


**FIGURA 33** – Concentrações totais dos agrotóxicos em amostras de águas subterrâneas na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodí, durante o período de Nov/2009 a Nov/2010.

Os resultados mostram que durante o período monitorado, a contaminação das águas superficiais foi contínua, constatada pela presença de pelo menos um tipo de agrotóxico em 100 % das amostras analisadas. Já em relação às águas subterrâneas, observa-se que as comunidades de Lagoa da Casca e Km 60 foram as mais afetadas, sofrendo maior influência da contaminação.

O poço analisado na comunidade Lagoa da Casca apresenta profundidade de 40 m, considerado intermediário, além de estar localizado nas proximidades dos perímetros de irrigação, o que aumenta o risco da contaminação. A FIGURA 34 mostra a suscetibilidade das comunidades de Lagoa da Casca à contaminação, devido a proximidade com zonas agrícolas.

No entanto, poços mais profundos são menos suscetíveis a contaminação, como foi observado na comunidade de Sucupira, cujo poço monitorado possui 90 m (considerado profundo) não foi detectado nenhum dos agrotóxicos analisados, durante o período estudado.

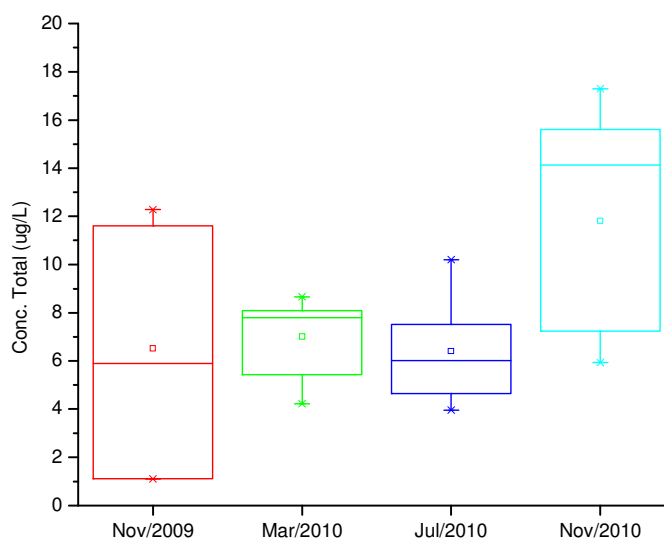


**FIGURA 34-** Proximidade da comunidade de Lagoa da Casca com os Perímetros de Irrigação.

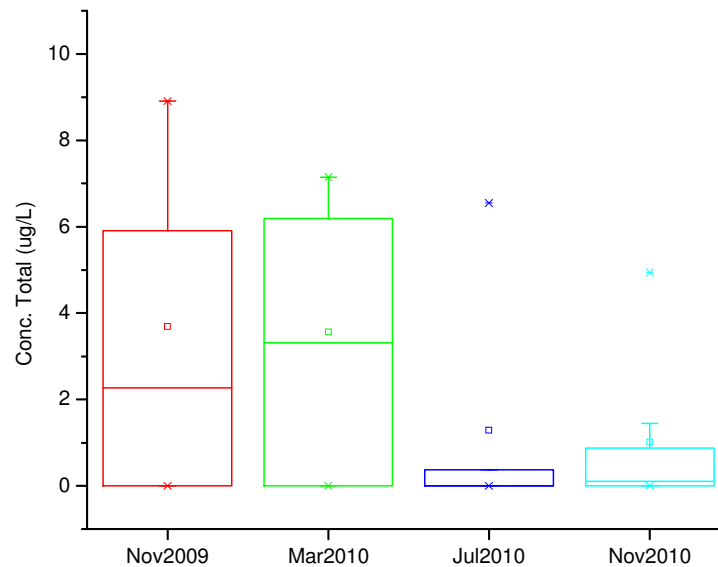
Todos os poços estudados encontram-se localizados em solos da formação Jandaíra, que apresentam uma ampla variação litológica tanto vertical como horizontal composta por calcários cinzas e cremes, margas, siltitos, folhetos, argilitos e dolomitos (NUNES, 2006). De modo geral, solos argilosos tem como característica baixa permeabilidade, porém, o escoamento natural da água propicia a formação de sulcos, ou aberturas que facilitam a penetração da água, podendo carrear os contaminantes aos aquíferos subterrâneos.

O processo de carstificação é o resultado de um conjunto de transformações que ocorrem em uma região de rochas carbonáticas como consequência da circulação da água. Estas transformações são as que distingue o meio carstico dos demais meios aquíferos e é o resultado da procura natural do equilíbrio químico entre a água e as rochas carbonáticas. (NUNES, 2006). Na área de estudo foram reconhecidas pelos dois tipos de formas cársticas, as sugências e os sumidouros, os quais podem influenciar no processo da contaminação dos aquíferos.

As FIGURAS 35 e 36, ilustram os gráficos box-plot das concentrações totais obtidas e a faixa média observada durante os diferentes períodos. Observa-se que os níveis detectados nas águas superficiais (1,1 – 17,3 µg/L) estiveram acima dos encontrados nas águas subterrâneas (<LD – 8,9 µg/L).



**FIGURA 35** – Box-Plot ilustrando a variação das concentrações totais de agrotóxicos nas amostras de águas superficiais.

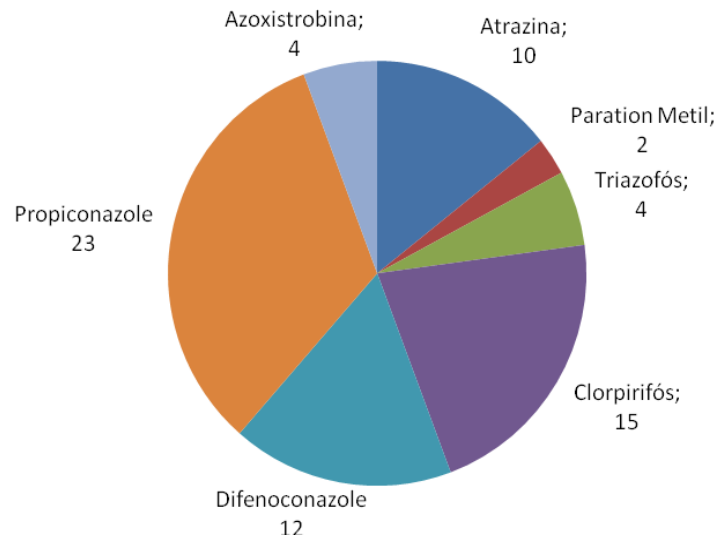


**FIGURA 36** – Box-Plot ilustrando a variação das concentrações totais de agrotóxicos nas amostras de águas subterrâneas.

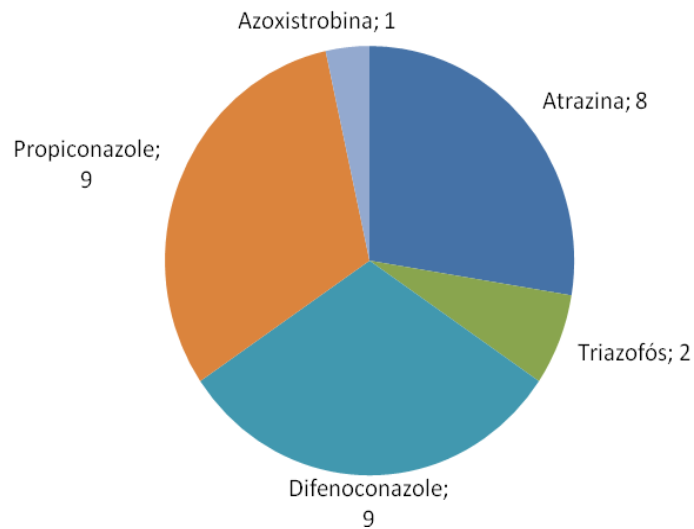
As FIGURAS 37 e 38 mostram a frequência da contaminação por agrotóxicos nos recursos hídricos da região. O agrotóxico propiconazole foi detectado em 23 amostras de água superficial, sendo o mais encontrado. Os agrotóxicos clorpirifós, difenoconazole e atrazina também foram frequentemente detectados nas amostras. Já em amostras de águas subterrâneas difenoconazol, propiconazole e atrazina foram os mais detectados. Os agrotóxicos triazofós e azoxistrobina apresentaram menor frequência de detecção.

Clorpirifós tem sido detectado por Leblanc & Kuivila (2008) em águas ou associado ao sedimento. Indícios de contaminação por propiconazole, além de outros agrotóxicos, tais como ciromazina, flutriazol, diazinona e ametrina, têm sido encontrados pela COGERH, em 2008, em amostras de águas de poços localizados no aquífero Jandaíra, situada na Chapada do Apodi.

Por ser um agrotóxico largamente aplicado mundialmente, atrazina tem sido frequentemente detectado nos ambientes aquáticos (HILDEBRANDT *et al.*, 2008; VRYZAS *et al.*, 2009). Barreto (2006) detectou atrazina em poços monitorados na região de Tianguá, no Estado do Ceará, em concentrações de até 9,95µg/L.



**FIGURA 37** - Frequência de agrotóxicos detectados (%) em amostras de águas superficiais na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, durante o período de Nov/2009 a Nov/2010



**FIGURA 38** - Frequência de agrotóxicos detectados (%) em amostras de águas subterrâneas na região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, durante o período de Nov/2009 a Nov/2010

Para se caracterizar os riscos para a saúde humana com respeito à potabilidade da água para consumo, pode-se usar padrões internacionais ou o padrão geral de qualidade de água para consumo humano da Comunidade Européia, que é limite de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para cada agrotóxico e de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para o conjunto de agrotóxicos detectados. Outro indicador de risco pode ser o valor máximo permitido específico para alguns agrotóxicos estabelecidos segundo a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, CONAMA 357/2005 e CONAMA 396/2008.

De acordo com as concentrações detectadas de agrotóxicos nas amostras analisadas, verifica-se que cerca de 80% das amostras apresentaram níveis acima do estabelecido pela comunidade européia, estando portanto, impróprias para consumo humano. No entanto, a comunidade européia adota o princípio da precaução, com padrões mais rígidos para garantir com segurança a qualidade das águas para consumo humano. Se analisarmos apenas em relação às legislações brasileiras e outras legislações internacionais, verifica-se que os agrotóxicos detectados encontram-se abaixo dos limites estabelecidos e portanto dentro dos padrões exigidos para águas superficiais e subterrâneas.

Apesar dos níveis serem considerados baixos, é importante conhecer os riscos causados por exposições prolongadas a esses resíduos, os quais podem gerar diversas alterações crônicas ao homem e ao ecossistema (MARINHO, 2010).

#### 5.4.3. Análise do nível de exposição humana por agrotóxicos e ecotoxicidade

A determinação dos efeitos do consumo da água contaminada envolve a consideração da concentração (ou dose) do agrotóxico e da duração da exposição, levando em conta a resposta dos organismos, podendo ser diferentemente tóxicas a vários organismos. Segundo Caldas e Souza (2000), o valor da Ingestão Diária Aceitável - IDA pode ser usado como parâmetro para avaliar o nível de exposição ao pesticida, ao ser ingerido na água contaminada. Os valores do IDA e do consumo diário aceitável e DL50 dos agrotóxicos analisados, além da mutagenicidade, carcinogenicidade e inibição a colinesterase, encontram-se listados na TABELA 23.

**TABELA 23** - Valores de ingestão diária aceitável (IDA), consumo diário aceitável e DL50 dos agrotóxicos analisados

<b>Agrotóxico</b>	<b>IDA -ingestão diária aceitável (mg. kg<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>)</b>	<b>Consumo Diário Aceitável em água* (µg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>DL50 oral agudo (mg/Kg)</b>	<b>Mutagênico</b>	<b>Carcinogênico</b>	<b>Inibidor Acetilcolinesterase</b>
Atrazina	0,020	700	1.869	Não	Possível	Não
Azoxistrobina	0,200	7.000	5.000	-	Não	Não
Bentazona	0,100	3.500	500	-	Não	Não
Clorpirifós	0,010	350	64	Não	Não	Sim
Difenoconazole	0,010	350	1.453	-	Possível	Não
Fenitrothion	0,005	175	330	Não	Não	Sim
Malation	0,030	1.050	1.178	Possível	Possível	Sim
Molinate	0,008	280	483	Não	Possível	Sim
Metil Paration	0,003	105	3	Não	Possível	Sim
Pendimetalina	0,125	4.375	3.189	Não	Possível	Não
Propiconazole	0,040	1.400	958	-	Possível	-
Triazofós	0,001	35	66	-	Não	Sim

Fonte: The Footprint (2009). \*Considerando massa corporal (MC)=70 kg e consumo diário de água=2L.

Baseado nos valores de IDA e do consumo diário aceitável (TABELA 23) verifica-se que os níveis detectáveis (0,06-17,30 µg/L) nas águas superficiais e subterrâneas do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi apresentaram-se bem inferiores aos limites máximos estabelecidos.

O agrotóxico clorpirifós apresentou níveis de contaminação (0,3 µg/L) cerca de 1.000 vezes menor que a concentração diária aceitável. Porém isso não deve ser considerado como uma justificativa para permitir a degradação da qualidade da água para consumo humano até esses limites. Deve ser feito um esforço contínuo para manter a água para consumo humano no melhor qualidade possível.

De acordo com Polastro (2005), acredita-se que organofosforados, tais como clorpirifós, triazofós e metil paration, sejam um potencial agente causador de distúrbios neurocomportamentais, entre eles ansiedade e depressão que podem inclusive levar a casos de suicídio, em indivíduos expostos ou intoxicados por agrotóxicos deste grupo.

Segundo informações obtidas nas fichas técnicas dos produtos, disponibilizadas pelos fabricantes, podem ser esperados alguns sintomas de intoxicação causados por agrotóxicos. Atrazina é considerada moderadamente tóxica para o homem e outros animais. Os sintomas de intoxicação incluem dores abdominais, diarreia, vômito, irritação nos olhos, irritação de mucosas e reações na pele. Em doses muito elevadas, ratos de laboratório apresentam excitação seguida de depressão, respiração diminuída, sem coordenação, espasmos, musculares e hipotermia (AGROIMPORT, 2011)

Observa-se que os dados referentes ao DL50 mostram que o agrotóxico azoxistrobina apresenta menor toxicidade aguda (5.000 mg/Kg). Alguns agrotóxicos podem ser agentes mutagênicos, carcinogênicos, além de inibidores da acetilcolinesterase. Metil paration é considerado de elevada toxicidade (DL50 = 3 mg/Kg), além de ser possível carcinogênico e inibidor da acetilcolinesterase (TABELA 23).

Difenoconazole é classificado como Classe I – extremamente tóxico, além de ser considerado pela EPA como Grupo C - possível cancerígeno para o homem (EPA, 2003). A EPA estima que exposições crônicas em níveis até 10,4 µg/L em águas superficiais não oferecem risco de câncer (EPA, 2003).

Além disso, uso regular de agrotóxicos na agricultura pode causar a sua dispersão no meio ambiente afetando o ecossistema, além da possibilidade de sua bioacumulação nos organismos (CID *et al.*, 2007). Vários efeitos dos agrotóxicos no ambiente aquático têm sido relatados nos últimos anos (BARBIERI E FERREIRA, 2011; SAUCO *et al.*, 2010; DOREA, 2008; FILLMANN *et al.*, 2007)



Vryzas *et al.* (2009) mostram que herbicidas triazinas apresentam efeitos tóxicos em comunidades de plantas aquáticas. Atrazina apresenta toxicidade aguda a algas e macrófitas em concentrações de 3,0 µg/L. Invertebrados aquáticos e peixes são menos sensíveis a exposição por atrazina (100 e 5 µg/L, respectivamente). Ventura *et al.* (2008) verificaram efeitos mutagênicos em organismos aquáticos expostos por atrazina.

A maioria dos agrotóxicos do grupo dos triazoles são considerados de baixa toxicidade para aves e abelhas, no entanto difenoconazole apresenta elevada toxicidade para os peixes. (EDIS, 2011). Belden *et al.* (2010) mostraram que a exposição por alguns fungicidas, tais como propiconazole provocam toxicidade aguda a anfíbios.

O efeito do agrotóxico bentazona em organismos bênticos foram estudados por Maenpaa *et al.* (2003). De acordo com os resultados da pesquisa verificou-se que o bentazona apresentava baixa toxicidade para os organismos *Lumbriculus variegatus* e *Chironomus riparius*, sendo as doses letais de 79.11 e 62.31 mg/L, respectivamente.

Baixas concentrações de agrotóxicos do grupo dos organofosforados são capazes de afetar invertebrados aquáticos. Clopirifós e metil paration apresentam nível de toxicidade ao zooplâncton de 0,05 e 0,002 µg/L, respectivamente, no entanto em relação ao fitoplâncton mostram menor toxicidade.

Portanto, é importante avaliar que além da exposição ocupacional dos agricultores e suas famílias, através do consumo de água, frutas e hortaliças com resíduos de agrotóxicos, é possível que esteja ocorrendo a contaminação do ecossistema aquático, através da contaminação presente na água, o que representa um risco adicional para as populações locais.

Segundo Waichman (2008), além da identificação dos efeitos estimados na avaliação do risco, devem ser consideradas as implicações socioeconômicas e políticas de medidas de redução do uso e exposição de agrotóxicos ou opções alternativas ao seu uso.

Para isso, devem ser propostas estratégias básicas para execução do manejo de risco, tais como: uso correto e adequado de agrotóxicos; redução do uso de agrotóxicos e introdução de práticas alternativas. Deverão ser implementados programas de educação, treinamento e informação dos agricultores, com o objetivo de ajudar o público a entender os riscos dos agrotóxicos para a saúde, a necessidade do uso de equipamentos de proteção individual, práticas adequadas de higiene e descarte das embalagens, reconhecimento dos sintomas de intoxicação, ações para o pronto socorro das pessoas intoxicadas, e desta forma induzir a adoção de práticas de uso mais seguro que diminuam o risco de exposição humana e ambiental.

## 6. CONCLUSÕES

- Uma listagem dos 37 princípios ativos mais aplicados pelos agricultores da região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, CE, foi obtido através de visitas à FAPIJA e aos principais pontos de comércio de agrotóxicos. Cerca de 62% dos compostos aplicados pertencem a classes menos usuais ou registradas recentemente.
- Para prever o comportamento dos agrotóxicos no ambiente foram identificados os parâmetros físico-químicos, solubilidade, coeficiente de partição ( $K_{ow}$ ), especiação, constante de Henry ( $K_H$ ), pressão de vapor (PV), coeficiente de adsorção no solo ( $K_{oc}$ ) e Meia vida ( $DT_{50}$ ). No entanto, esses parâmetros isolados não afirmam seguramente o verdadeiro potencial contaminante dos agrotóxicos, sendo necessária a avaliação das suas propriedades em conjunto por meio da aplicação dos métodos de análise de risco.
- De acordo com o modelo de Screening da EPA e do índice de GUS, verificou-se que os agrotóxicos atrazina, imidacloprido, metolacolor, nicosulfuram, tiametoxan, azoxistrobina, 2,4 D, metamidofós, propiconazole e triazofós apresentaram alto potencial de contaminação em águas subterrâneas. Uma parcela significativa de agrotóxicos apresentam potencial contaminante de intermediário a alto, sendo possivelmente lixiviados ao lençol subterrâneo, após sua aplicação na agricultura.
- Através da aplicação do método de GOSS, foram identificados oito princípios ativos com alto potencial de contaminação em águas superficiais associado ao sedimento, e treze com alto potencial de contaminação através do transporte dissolvidos em água. Verificou-se que a grande maioria dos agrotóxicos apresentam potencial de contaminação em águas superficiais de intermediário a alto, podendo ser transportado mais facilmente dissolvido em água.
- Através da otimização dos parâmetros usados na Microextração em Fase Sólida (SPME) para retenção dos agrotóxicos Molinato, Atrazina, Clorpirifós, Metil Paration, Malation, Fenitrotion, Pendimentalina e Triazofós, verificou-se que a fibra mais indicada foi a PDMS 100  $\mu$ m, com tempo de equilíbrio de 30 min, 20 mL de amostra e pH = 7. Foram obtidas curvas de calibração com coeficientes de correlação  $R^2 > 0,99$  Limites de detecção (LD) e Quantificação (LQ), e repetibilidade satisfatórios, verificados através dos baixos valores do desvio padrão (SD) e do coeficiente de variação (CV).

- Método de análise dos agrotóxicos Bentazona, Azoxistrobina, Propiconazole e Difenconazole, foram otimizados utilizando extração em fase sólida (SPE). Verificou-se que melhores condições foram conseguidas usando cartuchos C18, amostra acidificada (pH = 4). Foram determinados os parâmetros de validação e as percentagens de recuperação, mostrando ser satisfatórios com percentagens de recuperação variando entre 76-116%.
- Foram detectados os agrotóxicos propiconazole, difenoconazole, azoxistrobina, clorpirifós, metil paration e atrazina, os quais pertencem a uma variedade de grupos químicos e diferentes tipos de uso.
- Os agrotóxicos propiconazole e difenoconazole estiveram presentes em águas superficiais e subterrâneas em todas as coletas, apresentando os maiores níveis de concentração detectados. Os agrotóxicos propiconazole foi o mais detectado em águas superficiais e subterrâneas.
- Os níveis de agrotóxicos detectáveis nas águas superficiais e subterrâneas do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodí apresentaram-se bem inferiores aos valores estabelecidos para o IDA e para consumo diário aceitável. No entanto, isso não deve ser considerado como uma justificativa para permitir a degradação da qualidade da água para consumo humano até esses limites. Efeitos de toxicidade aguda e crônica podem ser verificados para agrotóxicos detectados nas amostras, como atrazina, difenoconazole e clorpirifós, além da possibilidade de afetar o ecossistema.

## **7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES**

1. Implementação e validação de metodologias cromatográficas para monitoramento dos demais agrotóxicos aplicados na região do Baixo Jaguaribe, servindo de subsídios aos órgãos ambientais.
2. Otimização do método de extração por SPME de outros parâmetros tais como tempo de dessorção, modo headspace, influência da agitação, força iônica.
3. Análise de outras matrizes ambientais tais como ar e solo para avaliação da contaminação por agrotóxicos
4. Propor alguns métodos de tratamento de baixo custo, para remoção dos agrotóxicos detectados para proporcionar melhor qualidade da água consumida pelas comunidades.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Monografia de produtos agrotóxicos** - Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm>>. Acesso em: 15 de Janeiro de 2010.

\_\_\_\_\_. **Manual de Procedimentos para Análise Toxicológica de Produtos Agrotóxicos, seus componentes e afins.** Disponível em <[http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/manual/axexo\\_03.htm](http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/manual/axexo_03.htm)>. Acesso em: 02 de Fevereiro de 2010.

AGRICULTURE AND AGRI-FOOD CANADÁ. **Water Quality.** Disponível em <[www.agr.gc.ca/AAFC-AAC/display-afficher.do?id=1296059933990&lang=eng](http://www.agr.gc.ca/AAFC-AAC/display-afficher.do?id=1296059933990&lang=eng)>. Acesso em: 03 de Março de 2011.

AGROIMPORT. Disponível em: <[http://www.agroimport.com.br/bulas/b\\_02.pdf](http://www.agroimport.com.br/bulas/b_02.pdf)>. Acesso em: 07 de Julho de 2011.

ALDER, L.; GREULICH, K.; KEMPE, G.; VIETH, B. Residue analysis of 500 high priority pesticides: better by GC-MS or LC-MS/MS? **Mass Spectrom. Rev.**, v. 25, n. 6, p. 838-865, 2006.

ALMEIDA, V. E. S.; CARNEIRO, F. F.; VILELA, N. J. Agrotóxicos em hortaliças: segurança alimentar, riscos socioambientais e políticas públicas para promoção da saúde. **Temp. Actas em Saúde Coletiva**, vol. 4, n. 4, p. 84-99, 2009.

ALMEIDA, P. J. **Intoxicação por Agrotóxicos.** 1ª edição, Ed. Andrei, São Paulo, 2002.

ANDRADE, A. S.; QUEIROZ, V. T.; LIMA, D. T.; DRUMOND, L. C. D.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. Análise de Risco de Contaminação de Águas Superficiais e Subterrâneas por Pesticidas em Municípios do Alto Paranaíba – MG, **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1129-1135, 2011.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, E. P. B.; ABAKERLI, R. B. Diagnóstico Espaço Temporal da Ocorrência de Herbicidas nas Águas Superficiais e Sedimentos do Rio Corumbataí e Principais Afluentes, **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DAS EMPRESAS DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS (ANDEF). **Evolução do consumo de agrotóxicos no Brasil 2003-2007**. Disponível em: <[http://www.mmcbrasil.com.br/materiais/151009\\_consumo\\_agrotóxicos\\_br.pdf](http://www.mmcbrasil.com.br/materiais/151009_consumo_agrotóxicos_br.pdf)>. Acesso em: 13 de maio de 2011.

BARBALHO; M. G. S.; CAMPOS, A. B. Vulnerabilidade natural dos solos e águas do Estado de Goiás á Contaminação por vinhaça utilizada na Fertirrigação da Cultura de Cana-De-Açúcar, **Boletim Goiano de Geografia** Goiânia, v. 30, n. 1, p. 155-170, 2010.

BARBIERI, E.; FERREIRA, L. A. Effects of the organophosphate pesticide Folidol 600 on the freshwater fish, Tilapia (*Oreochromis niloticus*), **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 99, n. 3, p. 209–214, 2011.

BARCELÓ, D.; HENNION, M. C. **Trace determination of pesticide and their degradation products in water**, Elsevier, Amsterdam, 1997

BARRETO, F. M. S. **Contaminação da água subterrânea por pesticidas e nitrato no Município de Tianguá, Ceará**. Tese. Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

BARRIONUEVO, W. R.; LANÇAS, F. M. Extração em Fase Sólida (SPE) e Micro Extração em Fase Sólida (SPME) de Piretróides em Água. **Química Nova**, v. 24, n. 2, 172-175. 2001.

BECEIRO-GONZALEZ, E.; CONCHA-GRANA, GUIMARÃES, A.; GONÇALVES, C.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; ALPENDURADA, M. F. Optimisation and validation of a solid-phase microextraction method for simultaneous determination of different types of pesticides in water by gas chromatography–mass spectrometry, **Journal of Chromatography A**, v. 1141, p.165–173, 2007.

BEDOR, C. N. G. **Estudo do potencial carcinogênico dos agrotóxicos empregados na fruticultura e sua implicação para a vigilância da saúde**. Tese. Centro de Pesquisa Aggeu Magalhães, Fundação Oswaldo Cruz, Recife, 2008.

BELDEN, J.; MCMURRY, S.; SMITH, L.; REILLEY, P. Acute toxicity of fungicide formulations to amphibians at environmentally relevant concentrations. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 2477-2480, 2010.

BELTRAN, J.; LOPEZ, F. J.; CEPRIA, O.; HERNANDEZ, F. Solid-phase microextraction for quantitative analysis of organophosphorus pesticides in environmental water samples, **Journal of Chromatography A**, v. 808, p. 257–263, 1998.

BOUSSAHEL, R.; BOULANDA, S.; MOUSSAOUIB, K.M.; BAUDUC, M.; MONTIEL, A. Determination of chlorinated pesticides in water by SPME/GC. **Water Research**, v. 36, p. 1909–1911, 2002.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, Brasília, DF.

\_\_\_\_\_. Resolução nº 396, de 03 de Abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.

BRASIL. Lei 7802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, experimentação, produção, embalagem e rotulagem, transporte, armazenamento, comercialização, além da propaganda comercial, utilização, importação e exportação, destino final dos resíduos e embalagens, registro, classificação, controle, inspeção e fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências, Brasília, DF.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P.; POLESE, L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão, **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129-143, 2003.

BRITO, N. M.; AMARANTE, O. P.; ABARKELI, R.; SANTOS, T. C.; RIBEIRO, M. C. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 93-104, 2001.

CABRERA, L.; COSTA, F.P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS, **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 1982-1986, 2008

CALDAS, E. D.; SOUSA, L. C. K. R. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira, **Revista de Saúde Pública**, v. 34, n. 5, p.529-537, 2000.

CARTA CAPITAL. **O Sal da Terra**- Ano XVI, nº60, 25 de agosto de 2010. Disponível em: <www.cartacapital.com.br>. Acesso em: 18 de Maio de 2011.

CEARÁ. Instituto Agropolos do Ceará. **A experiência de agropolos do Ceará: Impactos no agronegócio da Agricultura Irrigada**, Fortaleza, 2006.

CEARÁ. Assembleia Legislativa. **Caderno regional da sub-bacia do Baixo Jaguaribe**, Coleção Cadernos Regionais do Pacto das Águas, v. 7, INESP, Fortaleza, 2009.

CEARÁ. Secretaria das Cidades - Governo do Estado do Ceará, **Inovação e apoio ao setor privado do Baixo Jaguaribe: Gerenciamento de resíduos de agrotóxicos**. Disponível em: <[www.cidades.ce.gov.br/categoria4/ficha-agrotoxico-vf.pdf](http://www.cidades.ce.gov.br/categoria4/ficha-agrotoxico-vf.pdf)>. Acesso em 22 de Abril de 2011.

CEARÁ. Secretaria do Desenvolvimento Local e Regional - Baixo Jaguaribe. **Plano de Desenvolvimento Regional**. Disponível em: <[www.cidades.ce.gov.br/pdfs/pdr-baixojaguaribe.pdf](http://www.cidades.ce.gov.br/pdfs/pdr-baixojaguaribe.pdf)>. Acesso em: 04 de Maio de 2011.

CENTRO ESTADUAL DE REFERÊNCIA EM SAÚDE DO TRABALHADOR DO CEARÁ (CEREST). **Análise em Saúde, Situação Epidemiológica das Internações por Intoxicação por Pesticidas no Ceará 2004/2005**. Fortaleza - CE, 2006

CHEN, L.; CHEN, W.; MA, C.; DU, D.; CHEN, X. Electropolymerized multiwalled carbon nanotubes/polypyrrole fiber for solid-phase microextraction and its applications in the determination of pyrethroids, **Talanta**, v. 84, p. 104-108, 2011.

CID, F. D.; ANTÓN, R. I.; CAVIEDES-VIDAL, E. Organochlorine pesticide contamination in three bird species of the Embalse La Florida water reservoir in the semiarid midwest of Argentina, **Science of the Total Environment**, v. 385, n. 1, p. 86-96, 2007.

CIOLA, R. **Fundamentos da Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho - HPLC**, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1998.

COMPANHIA DE GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS (COGERH). Plano de Gestão Participativa dos Aquíferos da Bacia Potiguar, Estado do Ceará. **Relatório Final**. Fortaleza, 2009.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. S. Pesticidas: Mecanismo de Ação, Degradação e Toxidez. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 15, n. 1, p. 65-72, 2005.



DEPARTAMENTO NACIONAL DE OBRAS CONTRA A SECA (DNOCS).Disponível em: <[http://www.dnocs.gov.br/~dnocs/doc/canais/perimetros\\_irrigados/ce/jaguaribe\\_apodi.html](http://www.dnocs.gov.br/~dnocs/doc/canais/perimetros_irrigados/ce/jaguaribe_apodi.html)>. Acesso em 03 de Março de 2010.

DONG, C.; ZENG, Z.; YANG, M. Determination of organochlorine pesticides and their derivations in water after HS-SPME using polymethylphenylvinylsiloxane-coated fiber by GC-ECD, **Water Research**, v. 39, n. 17, p. 4204–4210, 2005.

DÓREA; J. G. Persistent, bioaccumulative and toxic substances in fish: Human health considerations, **Science of the Total Environment**, v. 400, n. 1, p. 93-114, 2008.

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

DUGAY, J.; MIEGE C.; HENNION, M. C. Effect of the various parameters governing solid-phase microextraction for the trace-determination of pesticides in water **Journal of Chromatography A**, v. 795, n.1, p. 27-42, 1998.

EPA. United States Environmental Protection Agency, **Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Atrazine – Revised Draft**, Office of water, 2003.

EPA. **Bentazon, R.E.D. Facts**, Disponível em: <<http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/factsheets/0182fact.pdf>>, Acesso em: 23 de Maio de 2011.

EXTOXNET. **Extension Toxicology Network**. Disponível em: <<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/24d-captan/azoxystrobin-ext.html>> Acesso em 05 de Maio de 2011.

FARIA, N. M. X.; FASSA, A. G.; FACCHINI, L. A. Intoxicação por agrotóxicos no Brasil: os sistemas oficiais de informação e desafios para realização de estudos epidemiológicos **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 12, n. 1, p. 25-38, 2007.

FERNADES, K. **Sem alternativa, comunidade usa água contaminada por agrotóxicos no interior do Ceará**. Disponível em <<http://noticias.uol.com.br/cotidiano/2011/02/13/sem-alternativa-comunidade-usa-agua-contaminada-por-agrotoxicos-no-interior-do-ceara.jhtm>>. Acesso em 02 de Maio de 2011.

FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição o processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitaria Ambiental**, v. 14, n.1, p. 69-78, 2009.

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

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

FILLMANN, G.; HERMANN, L.; FILEMAN, T. W.; READMAN, J. W. Accumulation patterns of organochlorines in juveniles of *Arctocephalus australis* found stranded along the coast of Southern Brazil, **Environmental Pollution**, v. 146, n.1, p 262-267, 2007.

FUNDAÇÃO CEARENSE DE METEOROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS (FUNCEME). Disponível em <[www.funceme.br](http://www.funceme.br)>, Acesso em : 14 de Abril de 2011

GIDDINGS, J. M.; HALL, L. W. The Aquatic Ecotoxicology of Triazine Herbicides. **ACS Symposium Series**, v. 683, n. 1, p. 347–356, 1998.

GOLFINOPOULOS, S. K.; NIKOLAOU, A. D.; KOSTOPOULOU, M. N.; XILOURGIDIS, N. K.; VAGI, M. C.; LEKKAS, D. T. Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece, **Chemosphere**, v. 50, n. 4, p. 507–516, 2003.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água Subterrânea da microbacia do córrego espraiado, Ribeirão preto – SP. Pesticidas: Mecanismo de Ação, Degradação e Toxidez. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 11, n. 1, p. 65-76, 2001.

GOMES; M.A.F. ; SPADOTTO, C. A. ; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do córrego espraiado, Ribeirão Preto, SP. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 65-76, 2001.

GOSS, D.W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v. 6, n.3, p.701-708, 1992.

GRAMATICA, P.; GUARDO, A. D. Screening of pesticides for environmental partitioning tendency, **Chemosphere**, v. 47, n. 9, p. 947–956, 2002.

GRANDO, M. **Intoxicações humanas por agrotóxicos em Santa Catarina. Um perfil dos casos registrados pelo centro de informações toxicológicas.** Dissertação, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 8, n. 4, p.339-357, 1989.

HERNANDEZ-ROMERO, A. H.; TOVILLA-HERNANDEZ, C.; MALO, E. A.; BELLO-MENDOZA, R. Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern México, **Marine Pollution Bulletin** v. 48, n. 11, p. 1130–1141, 2004.

HIEMSTRA, M.; KOK, A. Comprehensive multi-residue method for the target analysis of pesticides in crops using liquid chromatography–tandem mass spectrometry, **Journal of Chromatography A**, v. 1154, n. 1, p. 3–25, 2007.

HILDEBRANDT, A.; GUILLAMÓN, M.; LACORTE, S.; TAULER, R.; BARCELÓ, D. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain), **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3315 – 3326, 2008

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Censo Agropecuário 2006.** Disponível em <[www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br)>. Acesso em 03 de novembro de 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Produtos Agrotóxicos e Afins comercializados em 2009 no Brasil – Uma abordagem ambiental**, Brasília, 2010. Disponível em [www.ibama.gov.br/qualidade-ambiental/download/173/](http://www.ibama.gov.br/qualidade-ambiental/download/173/), Acesso em 15 de Abril de 2011.

JANSSON, C.; KREUGER, J. Multiresidue analysis of 95 pesticides at low nanogram/liter levels in surface waters using online preconcentration and high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Journal AOAC International** v. 93, n. 6, p. 1732-1747, 2010.

JUNIOR, M. Agrotóxicos está com maior poder de contaminação. **Diário do Nordeste Online**, Fortaleza, 20 de Abril de 2011. Disponível em: <<http://diariodonordeste.globo.com/materia.asp?codigo=967742>>. Acesso em: 20 de Abril de

\_\_\_\_\_. Agrotóxicos no Ceará estão isentos de impostos. **Diário do Nordeste Online**, Fortaleza, 20 de Julho de 2010. Disponível em: <<http://diariodonordeste.globo.com/materia.asp?codigo=816943>>. Acesso em: 22 de Junho de 2010.

\_\_\_\_\_. Intoxicações por agrotóxicos preocupam. **Diário do Nordeste Online**, Fortaleza, 01 de Dezembro de 2009. Disponível em <<http://diariodonordeste.globo.com/materia.asp?codigo=699382>>. Acesso em 01 de Dezembro de 2009.

\_\_\_\_\_. Trabalhadores denunciam casos de contaminação. **Diário do Nordeste Online**, Fortaleza, 29 de abril de 2008, Disponível em <http://diariodonordeste.globo.com/materia.asp?codigo=533180>, Acesso em 30 de Abril de 2009.

KMELLÁRA, B.; PAREJAA, L.; FERRERA, C.; FODORB, P.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Study of the effects of operational parameters on multiresidue pesticide analysis by LC-MS/MS, **Talanta**, v. 84, n. 2, p. 262-273, 2011.

KOMATSU, E.; VAZ, J. M. Otimização dos parâmetros de extração para determinação multiresíduo de pesticidas em amostras de água empregando Microextração em Fase Sólida, **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 720-724, 2004.

LANÇAS, F. M.; **Validação de Metodos Cromatograficos de Analise**, São Paulo: RIMA, 2004.

LANÇAS, F. M.; **Cromatografia em fase Gasosa**, editora ACTA, São Paulo, 2000.

LARINI, L.; **Toxicologia dos praguicidas**, 1ª edição, editora Manole, 1999.

LEBLANC, L. A.; KUIVILA, K. M. Occurrence, distribution and transporte of pesticides into the Salton Sea Basin, California, 2001-2001. **Hydrobiologia**, v. 604, n. 1, p. 151-172, 2008.

LI, X.; GAN, P.; PENG, R.; HUANG, C.; YU, H. Determination of 23 organophosphorous pesticides in surface water using SPME followed by GC-MS, **Journal of Chromatographic Science.**, v. 48, n. 3, p.183-187, 2010.

LISKER, E. B.; ENSMINGER, M. P.; GILL, S. L.; GOH, K. S. Detections of Eleven Organophosphorus Insecticides and one herbicide threatening Pacific Salmonids,

Oncorhynchus spp., in California, 1991-2010, **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 87, n. 4, p. 355-360, 2011.

LOURENCETTI, C.; SPADOTTO, C. A.; SANTIAGO-SILVA, M.; RIBEIRO, M. L. Avaliação do Potencial de Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 15, n. 1, p.1-14, 2005.

MÄENPÄÄ K. A.; SORMUNEN A. J.; KUKKONEN, J. V. Bioaccumulation and toxicity of sediment associated herbicides (ioxynil, pendimethalin, and bentazone) in *Lumbriculus variegatus* (Oligochaeta) and *Chironomus riparius* (Insecta), **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 56, n. 3, p. 398-410, 2003.

MAPA- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, Agrofit-Sistema de agrotóxicos fitossanitários. Disponível em <[http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)> Acesso em: 10 de Junho de 2011.

MARCHESAN, E.; ZANELLA, R.; ÁVILA, L. A. CAMARGO, E. R.; MACHADO, S. L. O.; MACEDO, V. R. M. Rice herbicide monitoring in two brazilian rivers during the rice growing seaso, **Scientia Agricola**, v. 64, n. 2, p.131-137, 2007.

MARINHO, A. M. C. P. **Contextos e contornos da modernização agrícola em municípios do Baixo Jaguaribe-CE: o espelho do desenvolvimento e seus reflexos na saúde, trabalho e ambiente.** Tese. Faculdade de Saúde Publica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MARQUES, P. R. B. O.; NUNES, G. S.; QUEIROZ, M. E. R.; ORLANDA, J. F.F.; SOUSA, H. S.; SANTOS, T. C. R. Análise de Pesticidas em amostras ambientais oriundas da Barragem de Boa Esperança (PI/MA - Brasil): Avaliação Preliminar, **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 12, p. 13-30, 2002

MARQUES, M. N. **Avaliação do impacto de agrotóxico em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo: uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade.** Tese. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MARQUES; M. N.; BADIRU, A. I., BELTRAME, O.; PIRES, M. A. F. Pesticide Leaching and Run-off Hazard in the Ribeira de Iguape River Basin in São Paulo State, Brazil, **Journal of the Brazillian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 2, p. 179-185, 2007.

MARTINEZ, R.C. ; GONÇALO, E. R. ; LAESPADA, M. E. F. ; ROMAN, F. J. S. Evaluation of surface and ground water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). **Journal of Chromatography A**, v. 869, n. 1, p. 471-480, 2000.

MENEZES FILHO, A.; SANTOS, F. N.; PEREIRA, P. A. Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples, **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 139-145, 2010

MILHOME, M. A. L.; SOUSA, D. O. B.; LIMA, F. A. F.; NASCIMENTO, R. F. N. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE, **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 363-372, 2009.

MMUALEFE, L. C.; TORTO, N.; HUNTSMAN-MAPILA, P.; MBONGWE, B. Headspace solid phase microextraction in the determination of pesticides in water samples from the Okavango Delta with gas chromatography-electron capture detection and time-of-flight mass spectrometry, **Microchemical Journal**, v. 91, n. 2, p. 239-244, 2009.

MORAES, B. S.; LORO, V. L.; GLUSCZAK, L.; PRETTO, A.; MENEZES, C.; MARCHEZAN, E.; MACHADO, S. O. Effects of four rice herbicides on some metabolic and toxicology parameters of teleost fish (*Leporinus obtusidens*), **Chemosphere**, v. 68, n. 8, p. 1597-1601, 2007.

MOREIRA, M.R.S.; MUCCI, J. L. N.; ABAKERLI, R. B. Monitoramento dos Resíduos de Carbofurano em Área de Produção De Arroz Irrigado - Taubaté, São Paulo, **Arquivos do Instituto Biológico**, v. 71, n. 2, p. 221-226, 2004.

NETO, A. J. S.; SIQUEIRA, M. E. P. B. Análise de praguicidas organofosforados em água por extração em fase sólida (SPE) utilizando discos C18 e cromatografia em fase gasosa: avaliação da contaminação do reservatório de Furnas (MG-Brasil), **Química Nova**, v. 28, n. 5, 2005.

NIST/EPA/NIH MASS SPECTRAL LIBRARY, Nist Mass Spectral Program, Versão 2.0, USA, 2005.

NUNES, A. B. A. **Avaliação ex-post da sustentabilidade hídrica e da conservação ambiental de perímetros irrigados implantados- O caso do perímetro irrigado Jaguaribe-Apodi (DIJA)**. Tese. Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

PAPA, E.; CASTIGLIONI, S.; GRAMATICA, P.; NIKOLAYENKO, V.; KAYUMOV, O.; CALAMARI, D. Screening the leaching tendency of pesticides applied in the AmuDarya Basin (Uzbekistan). **Water Research**, v. 38, n. 16, p. 3485-3494, 2004.

PASSEPORT, E.; GUENNE, A.; CULHAOGLU, T.; MOREAU, S.; BOUYÉ, J. M.; TOURNEBIZE, J. Design of experiments and detailed uncertainty analysis to develop and validate a solid-phase microextraction/gas chromatography–mass spectrometry method for the simultaneous analysis of 16 pesticides in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 33, p. 5317–5327, 2010.

PAWLISZYN, J. **Solid phase Microextraction- Theory and Practice**, Editora Wiley-VCH, Canada, 1997.

PERES, F.; MOREIRA, J. C. Saúde e ambiente em sua relação com o consumo de agrotóxicos em um pólo agrícola do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, p. 612-621, 2007.

PESSOA, V. M. **Abordagem do território na constituição da Integralidade em saúde ambiental e do trabalhador na atenção primária à saúde em Quixeré-CE**, Dissertação. Faculdade de Medicina, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

PFEUFFER, R. J. South Florida water Management District ambient pesticide monitoring network: 1992 to 2007. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 182, n. 1, p. 485-508, 2011.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: Aspectos físico-químicos**, São Paulo, ABES, 2006.

PIZZUTTI, I. R.; KOK, A.; ZANELLA, R.; ADAIME, M. B.; HIEMSTRA, M.; WICKERT, C.; PRESTES, O. D. Method validation for the analysis of 169 pesticides in soya grain, without clean up, by liquid chromatography–tandem mass spectrometry using positive and negative electrospray ionization, **Journal of Chromatography A**, v. 1142, n. 2, p. 123–136, 2007.

POLASTRO, D. **Estudo dos casos de Intoxicação ocasionadas pelo uso de agrotóxicos no Estado do Paraná, durante o período de 1993 a 2000**, Dissertação. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

POLATI, S.; BOTTARO, M.; FRASCAROLO, P.; GOSETTI, F.; GIANOTTI, V.; GENNARO, M. C. HPLC-UV and HPLC-MS multiresidue determination of amidosulfuron,

azimsulfuron, nicosulfuron, rimsulfuron, thifensulfuron methyl, tribenuron methyl and azoxystrobin in surface Waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 579, n. 2, p. 146–151, 2006.

PRIMEL, E.G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. O.; MARCHEZAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 605-609, 2005.

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

RIGOTTO, M. R. A Herança Maldita do Agronegócio, Disponível em: <http://xa.yimg.com/kq/groups/15650091/1773795719/name/Agroneg%C3%B3cio+-+Raquel+Rigoto.pdf>. Acesso em: 02 de Maio de 2011.

RIGOTTO, M. R. Estudo epidemiológico da população da região do Baixo Jaguaribe exposta à contaminação ambiental em área de uso de agrotóxicos, Fortaleza, 2010. Disponível em <<http://www.memorialapodi.com.br/linha-dotempo/docs/2010/08/>> Acesso em 20 de Abril de 2011.

RISSATO, S. R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G. P.; GERENUTTI, M. Determinação de Pesticidas Organoclorados em Água de Manancial, Água Potável e Solo na Região de Bauru (SP), **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 739-743, 2004.

SAKAMOTO, M.; TSUTSUMI, T. Applicability of headspace solid-phase microextraction to the determination of multi-class pesticides in waters, **Journal of Chromatography A**, v. 1028, n. 1, p. 63–74, 2004.

SAUCO, S.; EGUREN, G.; HEINZEN, H.; DEFEO, O. Effects of herbicides and freshwater discharge on water chemistry, toxicity and benthos in a Uruguayan sandy beach, **Marine Environmental Research**, v. 70, n. 3, p. 300- 307, 2010.

SAURET-SZCZEPANSKI, N.; MIRABEL, P.; WORTHAM, H. Development of an SPME-GC-MS/MS method for determination of pesticides in rainwater: Laboratory and Fields experiments, **Environmental Pollution**, v. 139, n. 1, p. 133-142, 2006.

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



SECRETARIA DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO DO PARANÁ (SEAB). Disponível em: <[www.seab.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/.../PRISMA.pdf](http://www.seab.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/.../PRISMA.pdf)>. Acesso em: 05 de Junho de 2011.

SHUKLA, G.; KUMAR, A.; BHANTI, M.; JOSEPH, P.E.; TANEJA, A. Organochlorine pesticide contamination of ground water in the city of Hyderabad, **Environment International**, v. 32, n. 2, p. 244 – 247, 2006.

SILVA, F. C.; CARDEL, Z. L., CARVALHO, C. R. Determinação de pesticidas organofosforados em água usando microextração em fase sólida e CGAR-EM, **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 197-200, 1999.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA (SINDAG). Disponível em: [www.sindag.com.br/](http://www.sindag.com.br/). Acesso em 14 de Setembro de 2010.

SOARES, L. M. V. Como obter resultados confiáveis em cromatografia, **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 60, n. 1, p.79-84, 2001.

SOUSA, H. S.; SANTOS, T. C. R. Análise de pesticidas em amostras ambientais oriundas da barragem de Boa Esperança: avaliação preliminar, **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 12, n. 1, p. 13-30, 2002.

STEHLE, S.; ELSAESSER, D.; GREGOIRE, C.; IMFELD, G.; NIEHAUS, E.; PASSEPORT, E.; PAYRAUDEAU, S.; SCHAFER, R. B.; TOURNEBIZE, J.; SCHULZ, R. Pesticide risk mitigation by vegetated treatment systems: a meta analysis. **Journal Environmental Quality**, v. 40, n. 4, p. 1068-1080, 2011.

TERRA, F. H. B. **A indústria de agrotóxicos no Brasil**. Dissertação. Departamento de Economia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

THE FOOTPRINT. Pesticide properties database (PPDB). Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/>. Acesso em 12 de Maio de 2009.

TOMKINS, B. A.; ILGNER, R. H. Determination of atrazine and four organophosphorus pesticides in ground water using solid phase microextraction (SPME) followed by gas chromatography with selected-ion monitoring, **Journal of Chromatography A**, v. 972, n. 2, p. 183–194, 2002.

TURCANT, A.; HARRY, P.; CAILLEUX, A.; PUECH, M.; BRUHAT, C.; VICQ, N.; LE BOUIL, A.; ALLAIN, P. Fatal acute poisoning by bentazon. **Journal of Analytical Toxicology**, v. 27, n. 2, p.113-117, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Current drinking water standards. 2005A. Disponível em: <<http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>> Acesso em: 06 de Novembro de 2008.

VENTURA, B. C.; ANGELIS, D. F.; MARIN-MORALES, M. A. Mutagenic and genotoxic effects of the Atrazine herbicide in *Oreochromis niloticus* (Perciformes, Cichlidae) detected by the micronuclei test and the comet assay, **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 90, n. 1, p. 42–51, 2008.

VON SPERLING, M. **Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, Volume 1, 3ª edição, Minas Gerais, 2005.

VRYZAS, Z.; VASSILIOU, G.; ALEXOUDIS, C.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Spatial and temporal distribution of pesticide residues in surface waters in northeastern Greece. **Water Research**, v. 43, n. 1, p. 1-10, 2009.

WAICHMAN, A. V. Uma proposta de avaliação integrada de risco do uso de agrotóxicos no estado do Amazonas, Brasil, **Acta Amazônica**, v. 38, n. 1, p. 45-50, 2008.

WARE, G. W.; WHITACRE, D. M. **An Introduction to Insecticides** - Extracted from The Pesticide Book, 6<sup>th</sup> ed, Willoughby, Ohio, 2004.

WELLS, M. J. M.; YU, L. Z. Solid-phase extraction of acidic herbicides. **Journal of Chromatography A**, v. 885, n. 1, p. 237–250, 2000

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking - water quality**. Third Edition. 1 Addendum to vol. 1. Geneva: WHO, 2006. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq0506.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf)>. Acesso em: 29 junho de 2009.

WITTMER, I. K. BADER, H.-P.; SCHEIDEGGER, R., SINGER, H., LUCK, A. HANKE, I. CARLSSON, C.; STAMM, C. Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. **Water Research**, v. 44, n. 9, p. 2850-2862, 2010.

## ANEXOS

### ANEXO 1: Identificação dos pontos de coletas de água

**Ponto 01:** Estação de bombeamento Principal

Identificação: C01- BP

Localidade: Limoeiro do Norte



**Ponto 02:** Captação Tabuleiro do Norte

Identificação: C02-TN

Localidade: Limoeiro do Norte



**Ponto 03:** Captação Santa Maria  
Identificação: C03-SM  
Localidade: Limoeiro do Norte



**Ponto 04:** Captação Carbomil  
Identificação: C04-CB  
Localidade: Limoeiro do Norte



**Ponto 05:** Captação EN14  
Identificação: C05-EN  
Localidade: Limoeiro do Norte



**Ponto 06:** Captação Tomé  
Identificação: C06-TM  
Localidade: Limoeiro do Norte



**Ponto 07:** Captação Cabeça Preta  
Identificação: C07-CP  
Localidade: Limoeiro do Norte



**Ponto 08:** Poço Maria Preta  
Identificação: P01-MP  
Localidade: Quixeré



**Ponto 09:** Poço SAAE de Lagoinha  
Identificação: P02-SA  
Localidade: Quixeré



**Ponto 10:** Poço Sítio Carnaúbas  
Identificação: P03-SC  
Localidade: Quixeré



**Ponto 11:** Poço Lagoa da Casca  
Identificação: P04-LC  
Localidade: Quixeré



**Ponto 12:** Poço Km 60  
Identificação: P05-KM  
Localidade: Quixeré





**Ponto 13:** Poço Sucupira  
Identificação: P06-SP  
Localidade: Quixeré



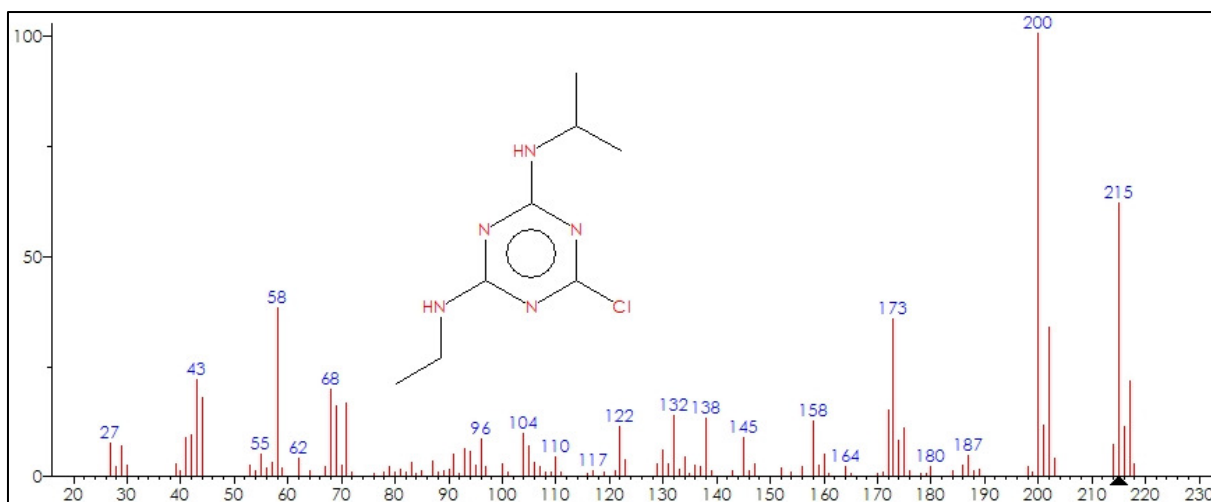
**Ponto 14:** Poço Sítio Ubaia  
Identificação: P07-SU  
Localidade: Quixeré



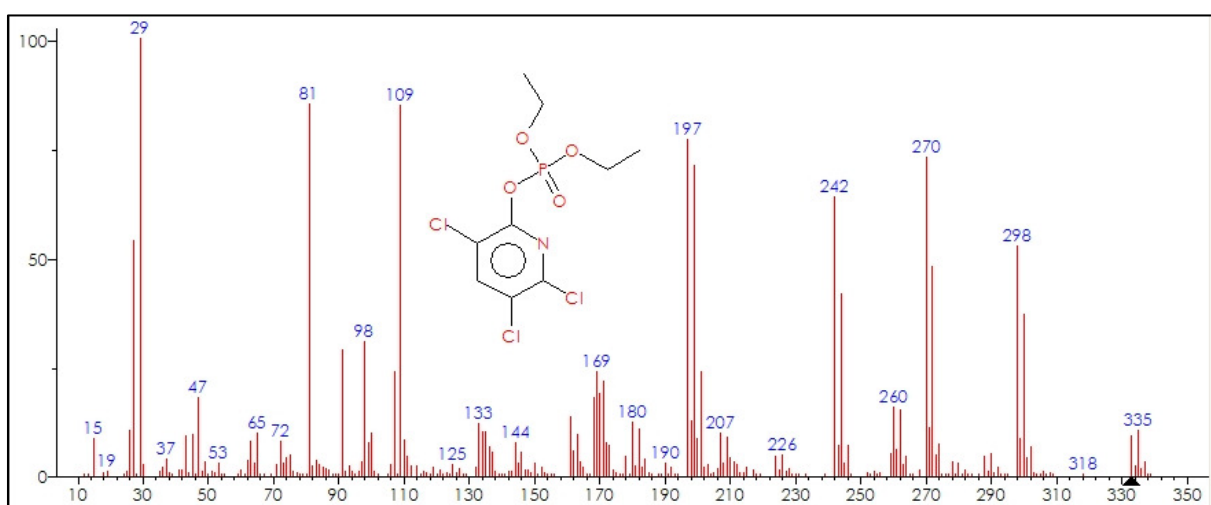
**Ponto 15:** Poço Sítio Boa Esperança  
Identificação: P08-BE  
Localidade: Quixeré



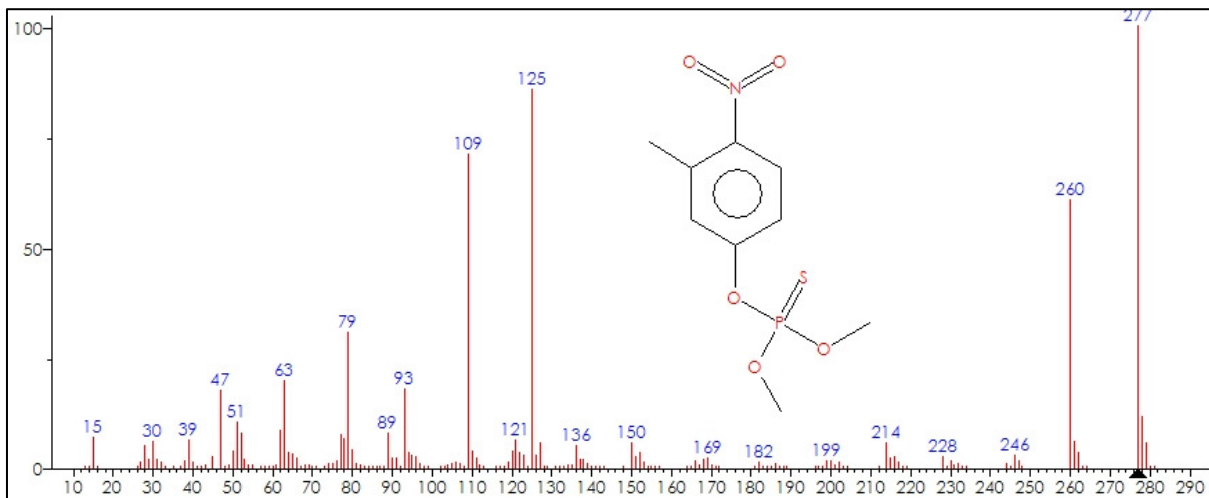
**ANEXO 2: Espectros de Massas dos agrotóxicos atrazina, clorpirifos, molinato, metil paration, malation, fenitroton, pendimentalina e triazofós (NIST, 2005)**



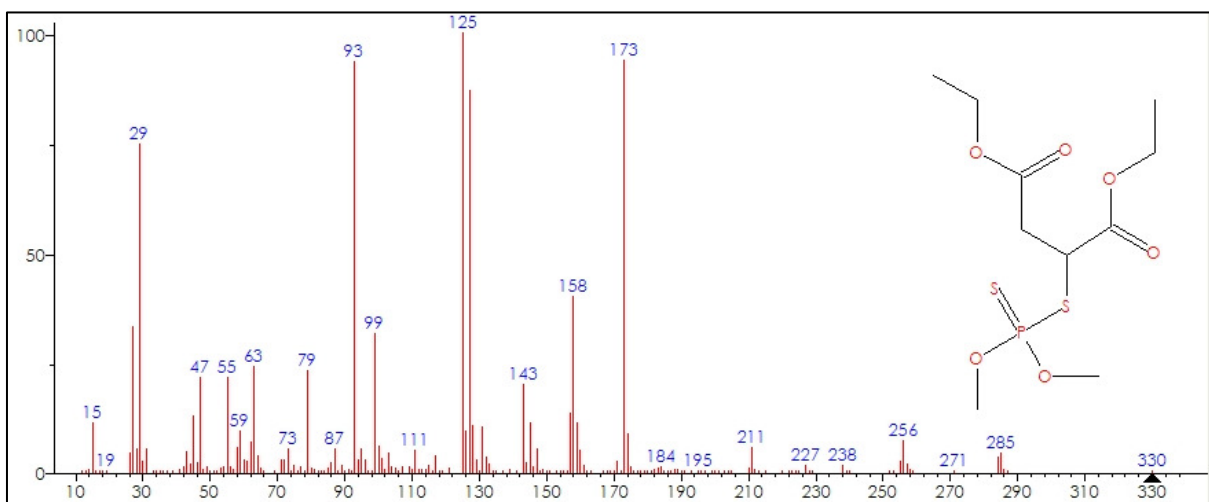
Espectro de Massa do Agrotóxico Atrazina



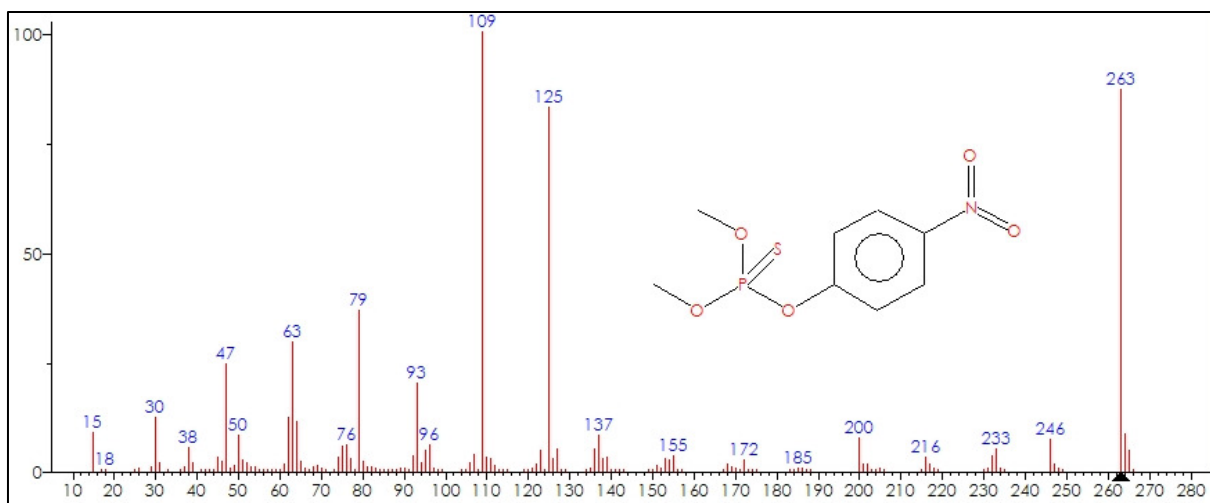
Espectro de Massa do Agrotóxico Clorpirifós



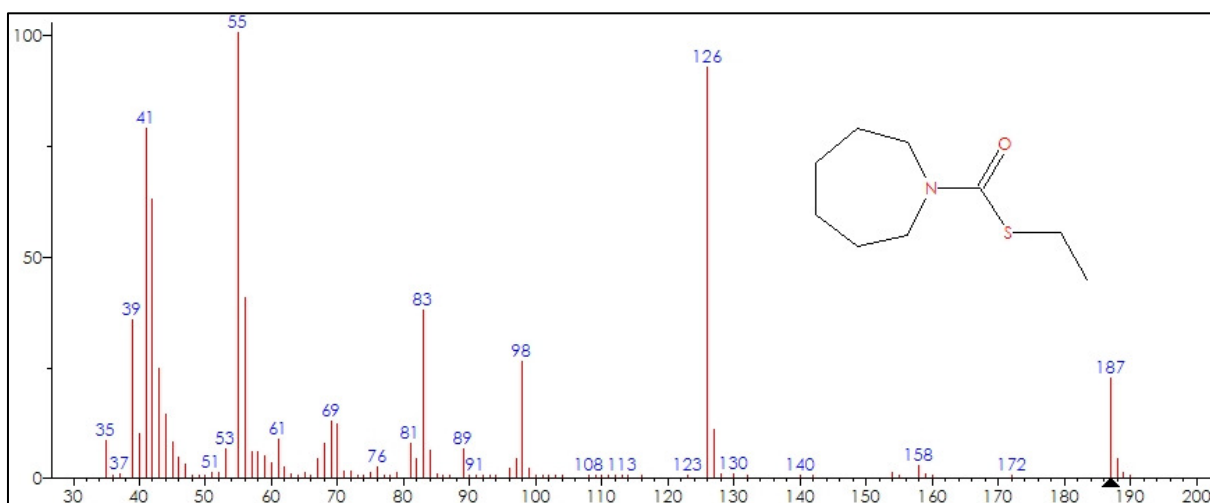
Espectro de Massa do Agrotóxico Fenitrothion



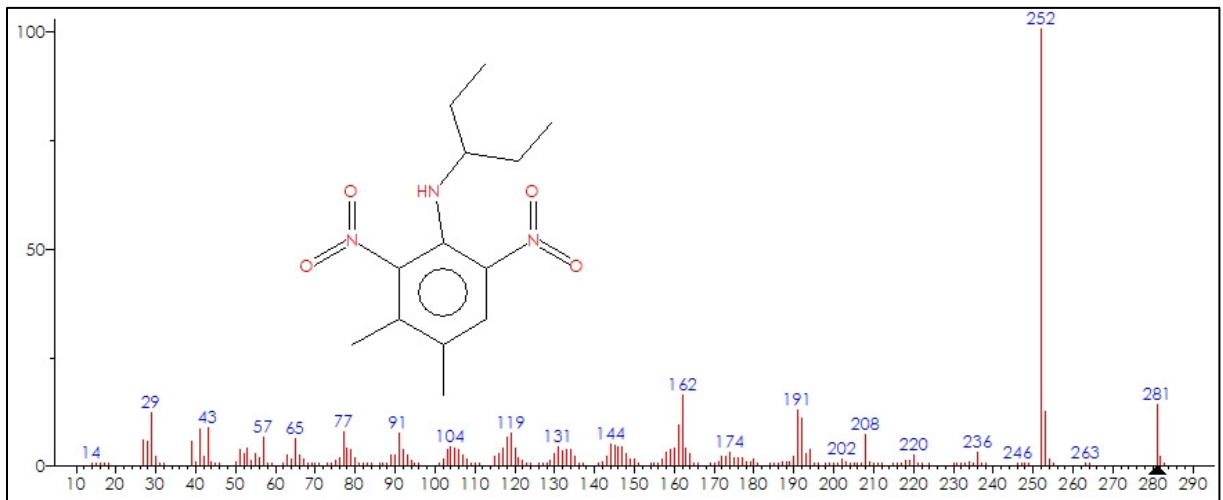
Espectro de Massa do Pesticida Malation



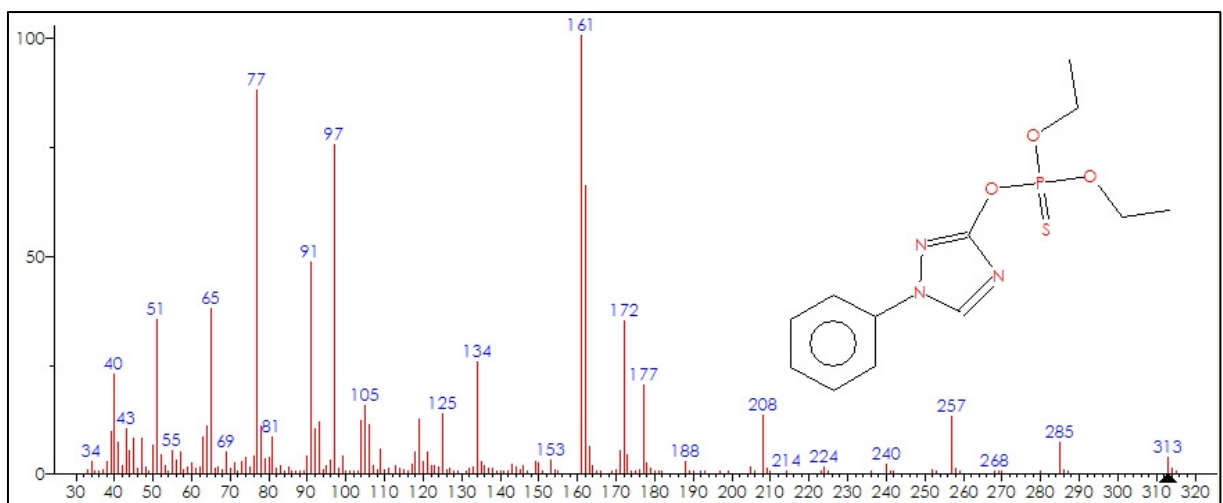
Espectro de Massa do Agrotóxico Metil Paration



Espectro de Massa do Agrotóxico Molinato

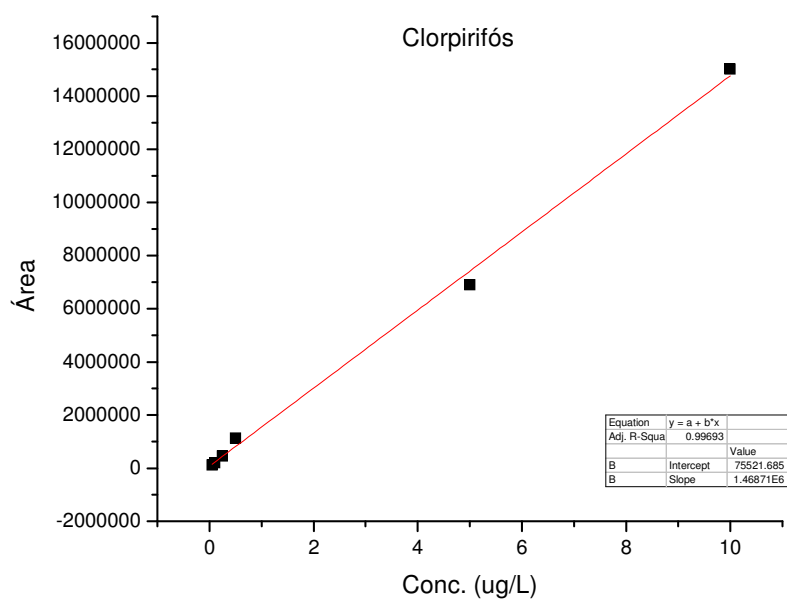
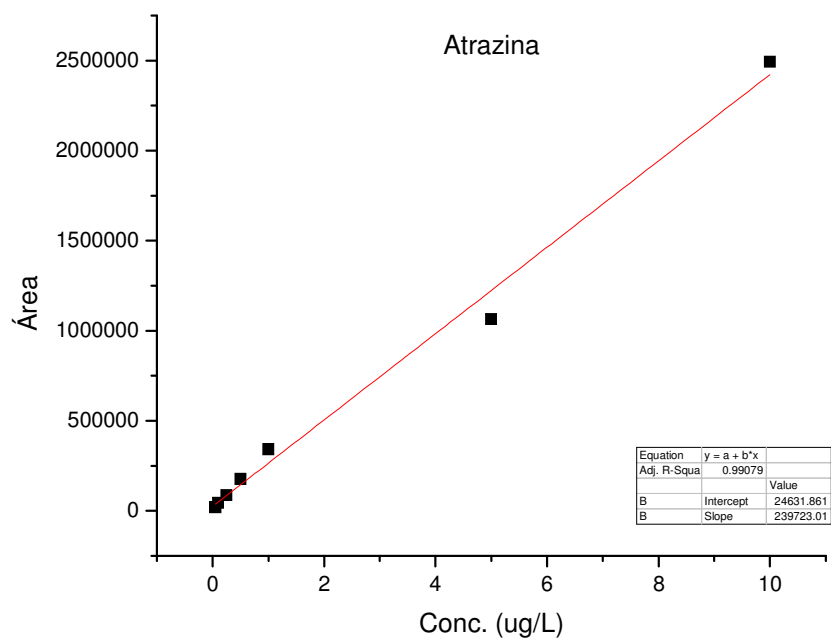


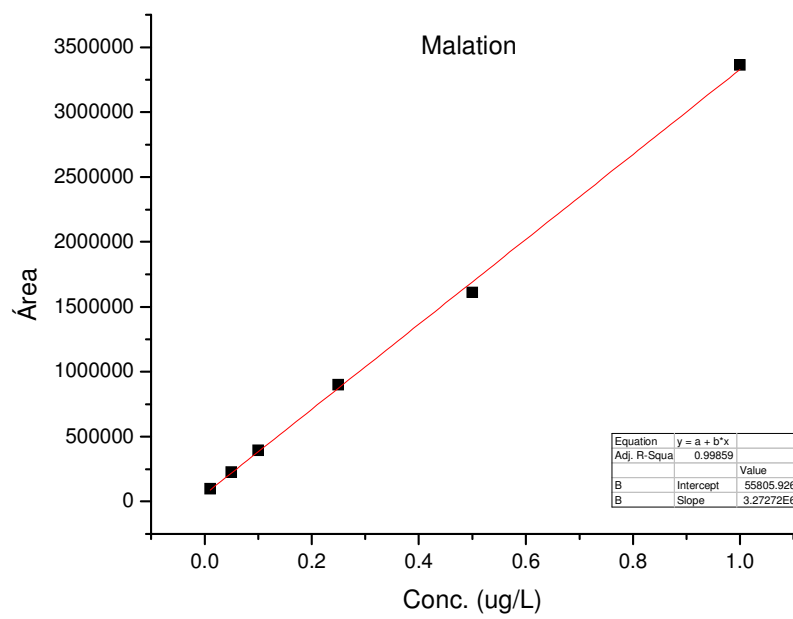
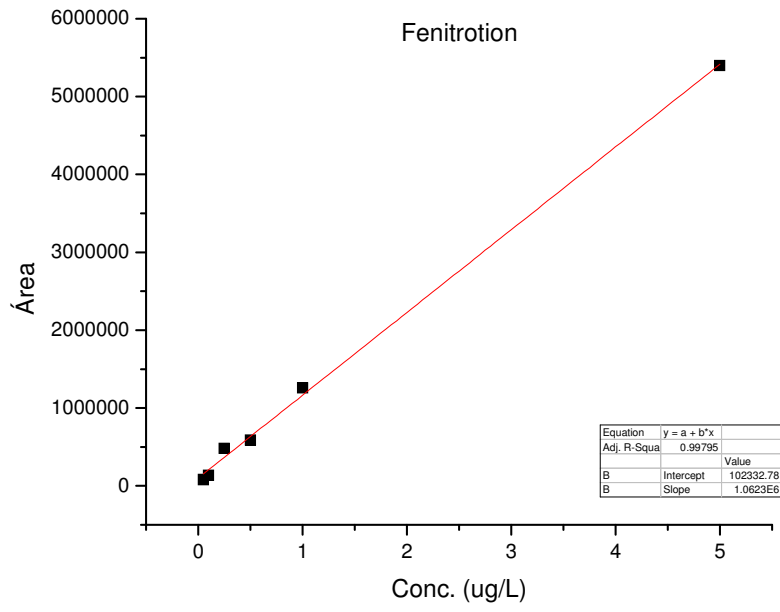
Espectro de Massa do Agrotóxico Pendimetalina



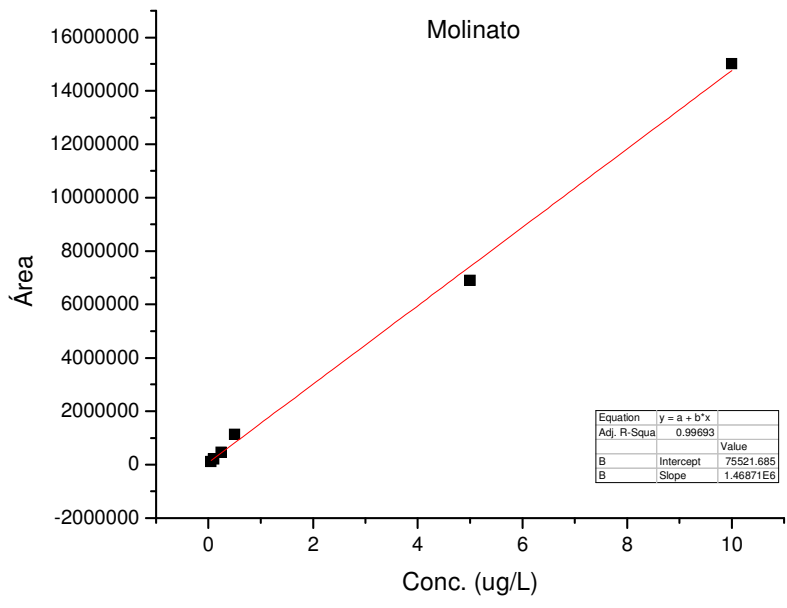
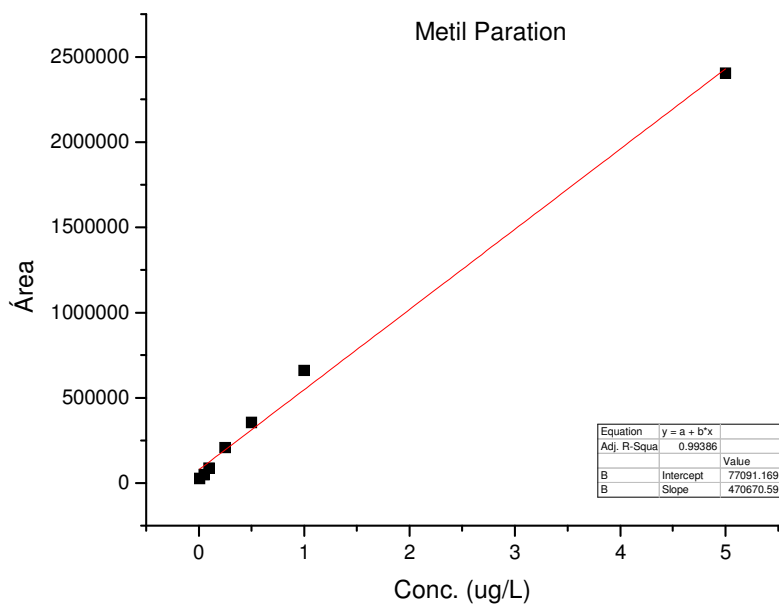
Espectro de Massa do Agrotóxico Triazofós

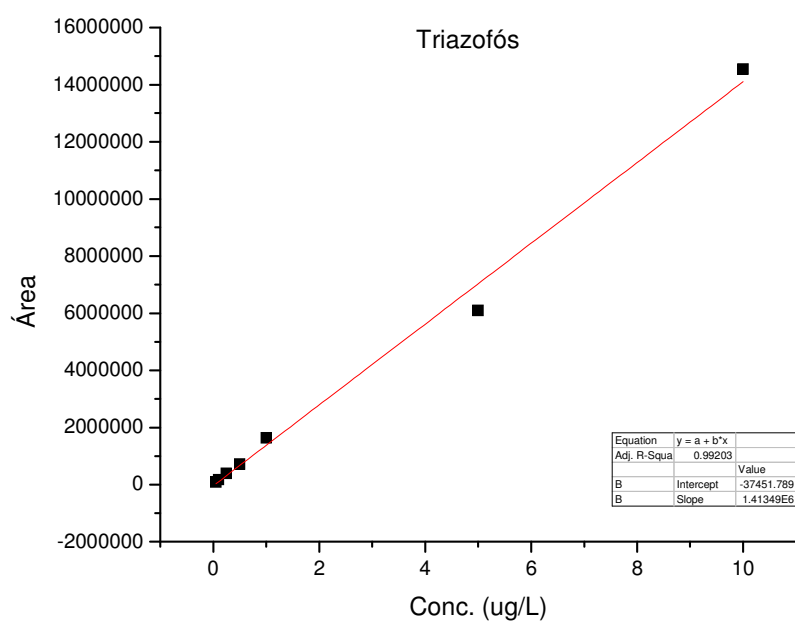
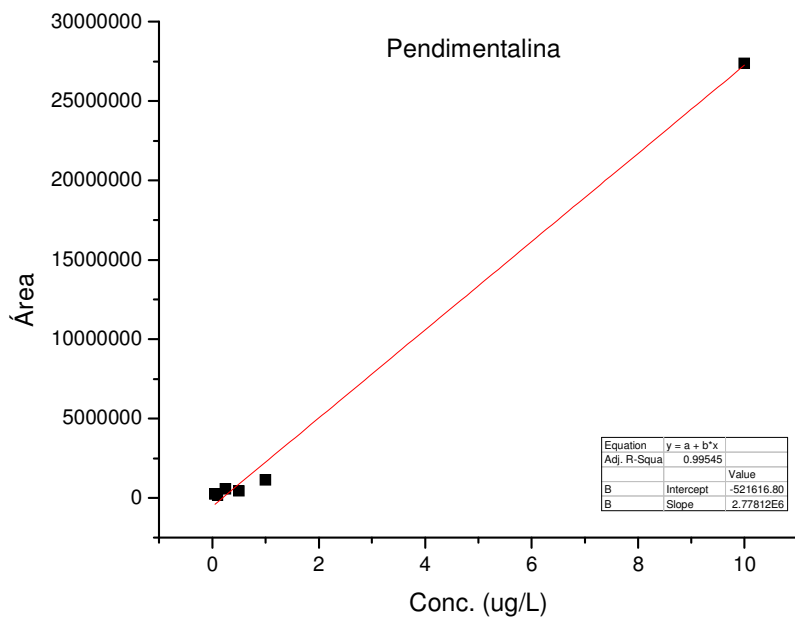
### ANEXO 3- Curvas de Calibração dos agrotóxicos analisados por GC-MS











## ANEXO 4- Curvas de Calibração dos agrotóxicos analisados por HPLC-UV

