

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL**

ELIEL ROGÉRIO ROLIM DE MOURA

DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS NO RIO PIQUIRI POR LC/MS/MS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA

2013

ELIEL ROGÉRIO ROLIM DE MOURA

DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS NO RIO PIQUIRI POR LC/MS/MS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná para obtenção de grau de mestre. Área de Concentração: Interdisciplinar.

Orientador: Prof. Dr. Júlio Cezar Rodrigues de Azevedo

CURITIBA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M929 Moura, Eliel Rogério Rolim de
Determinação de pesticidas no Rio Piquiri por LC/MS/MS / Eliel Rogério Rolim de
Moura. — 2013.
88 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Júlio Cezar Rodrigues de Azevedo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa
de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Área de concentração:
Interdisciplinar, Curitiba, 2013.

Bibliografia: p. 74-83.

1. Pesticidas. 2. Herbicidas. 3. Fungicidas. 4. Água - Qualidade. 5. Água - Análise.
6. Espectrometria de massa. 7. Piquiri, Rio. 8. Tecnologia ambiental – Dissertações. I.
Azevedo, Julio Cezar Rodrigues de, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do
Paraná. Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental. III. Título.

CDD (22. ed.) 363.7

TERMO DE APROVAÇÃO

ELIEL ROGÉRIO ROLIM DE MOURA

DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS NO RIO PIQUIRI POR LC/MS/MS

Dissertação aprovada como requisito para a obtenção do grau de mestre no programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

Orientador: _____

Prof. Dr. Júlio Cesar Rodrigues de Azevedo

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Membro: _____

Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Membro: _____

Prof. Arion Zandoná Filho

Departamento de Engenharia Química

Universidade Federal do Paraná – UFPR

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Programa.

Curitiba, 10 de outubro de 2013.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pela vida, sustento e ânimo para concluir este trabalho. Por estar presente em cada traço do desenho da minha trajetória e pelo privilégio do aprendizado.

À minha esposa Melissa Kerscher Moura pelo amor verdadeiro, paciência, apoio em todas as horas, por sonhar comigo e me fazer acreditar nos meus sonhos! Também pelas revisões de texto no terceiro turno!

Aos meus pais Dilmar e Aure, meus primeiros educadores, por investirem tempo, dinheiro e amor em minha formação acadêmica e pessoal.

Aos meus irmãos Fábio e Jeanine por sempre me incentivarem a conquistar meus sonhos.

Ao Prof. Dr. Júlio Cezar Rodrigues de Azevedo pela orientação, amizade e por acreditar, mais do que todos, neste projeto desde o começo, investindo tempo e dinheiro nele!

Ao Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues e ao Prof. Dr. Arion Zandoná Filho por aceitarem o convite de participar da banca, elevando o nível deste trabalho com sugestões imprescindíveis.

Ao Prof. Dr. Thomaz Aurelio Paggiaro pela oportunidade desde os programas de mestrado anteriores ao PPGCTA.

À colega (quase prima) Karina Scurupa Machado por me incentivar a entrar neste projeto e por me apresentar meu futuro orientador.

Ao TECPAR, especialmente aos profissionais José Laurentino Ferreira pelas análises e aulas de LC-MS/MS e pela boa vontade acima da média e Natalicio Ferreira Leite pela excelente receptividade e oportunidade de realizarmos as análises em seus laboratórios.

Ao pessoal do LEAQUA: Alessandra, Rodrigo, Luana e Mauricius pela providencial ajuda nas extrações, análises e coletas.

Aos demais colegas de mestrado que enriqueceram essa jornada com sua amizade.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) e ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), por ceder o espaço físico, materiais, reagentes e demais recursos.

À Prentiss Química, especialmente aos profissionais Sandro Delevati Estivalet pelo apoio incondicional para a conclusão deste trabalho e Alvir Jacob pelos conselhos e informações estratégicas de produção agrícola.

À Associação Nacional dos Defensivos Genéricos - AENDA especialmente aos profissionais Tulio de Oliveira e Fabio Kagi pelo profissionalismo e interesse em apoiar a pesquisa científica nacional.

RESUMO

MOURA, Eliel Rogério Rolim. Determinação de Pesticidas no Rio Piquiri por LC/MS/MS. 2013. 81 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

A qualidade da água e preservação dos ambientes aquáticos assumiu papel fundamental para a sustentabilidade, não só relacionado ao abastecimento, mas também à preservação destes ecossistemas. O uso da água, especialmente para abastecimento dos centros urbanos e irrigação na agricultura tem favorecido a tendência à diminuição das reservas de águas limpas e conseqüentemente a menor diluição de poluentes presentes, entre eles os pesticidas. Os pesticidas fazem parte do grupo de poluentes que podem gerar impactos significativos nos ambientes em que são inseridos, impactos dos quais alguns ainda não são totalmente conhecidos. Em função do crescente aumento da demanda por alimentos e sua conseqüente necessidade de se obter maior produtividade, o uso de pesticidas tem aumentado significativamente favorecendo o aumento destes impactos. Este modelo agrícola de produção é predominante em todo o mundo e resulta na presença destes poluentes nos mais diversos ambientes aquáticos, especialmente os superficiais próximos a regiões de cultivo. Neste contexto, o monitoramento destes poluentes em campo indica seu destino nos ambientes próximos à sua aplicação demonstrando mais fielmente seu comportamento neles, bem como fornece informações de referência para programas de monitoramento e avaliação de pesticidas nestes ambientes. O presente estudo avaliou amostras de água e sedimento do Rio Piquiri, localizado em uma região de alta produção de trigo, soja e milho, no estado do Paraná, Brasil. Este rio sofre influência direta da aplicação de pesticidas das lavouras da região. As amostras de água foram extraídas com uma mistura de diclorometano:hexano e as amostras de sedimento com uma mistura de acetona:hexano, tendo sido concentradas 500 vezes para as amostras de água e 25 vezes para as de sedimento. Os extratos foram analisados em LC/MS/MS e confirmaram a presença dos herbicidas e fungicidas utilizados na região do estudo conforme dados oficiais de comercialização no período das coletas. Os resultados mais expressivos nas amostras de água foram do herbicida Atrazina, $0,030 \mu\text{g L}^{-1}$ e do fungicida Carbendazim, $0,178 \mu\text{g L}^{-1}$. No sedimento os maiores valores encontrados foram para os fungicidas Carbendazim $26,8 \mu\text{g L}^{-1}$ e Azoxistrobina, $0,712 \mu\text{g L}^{-1}$, ambos na terceira coleta no ponto de coleta 3.

Palavras-chave: Pesticidas, Rio Piquiri, Carbendazim, Atrazina, LC/MS/MS.

ABSTRACT

MOURA, Eliel Rogério Rolim. Determination of Pesticides in Piquiri River by LC/MS/MS. 2013. 81 p. Master's Degree Dissertation – Post-Graduation Program in Environmental Science and Technology, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

Water quality and conservation of aquatic environments assumed a leading condition for sustainability, not only related to the supply, but also the preservation of these ecosystems. The use of water, especially for supply to urban centers and irrigation in agriculture has favored upon the decrease of the reserves of clean water and therefore less dilution of pollutants, including pesticides. Pesticides are among the group of pollutants that can generate significant impacts on environments in which they are entered, some of which impacts are not yet fully known. Due to the growing demand for food and the consequent need to achieve greater productivity, pesticide use has increased significantly favoring the increase of these impacts. This agricultural production system is prevalent in the world and results in the presence of such pollutants in various aquatic environments, especially the surface regions, near of crop areas. In this context, monitoring of these pollutants in the field indicates its fate in the environment near its application showing more accurately its behavior in field, and provides reference information for program monitoring and evaluation of pesticides in these environments. This study examined samples of water and sediment Piquiri River, located in a region of high production of wheat, soybeans and corn in the state of Paraná, Brazil. This river is under direct influence of the application of pesticides of the region. Water samples were extracted with a mixture of dichloromethane:hexane and sediment samples with acetone:hexane and was concentrated 500 times for water and 25 times for sediment. The extracts were analyzed by LC / MS / MS and confirmed the presence of herbicides and fungicides used in the study region according to official data of the marketing period of the collections. The most impressive results in the water samples were the herbicide Atrazine, 0,030 µg L⁻¹ and the fungicide Carbendazim, 0,178 µg L⁻¹. In the sediment, the highest values were found for the fungicide Carbendazim, 26.8 µg L⁻¹ and Azoxystrobin, 0.712 µg L⁻¹, both in the third collection at the collection point 3.

Keywords: Pesticides, Piquiri River, Carbendazim, Atrazina, LC/MS/MS.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADAPAR	Agência Agropecuária do Paraná
AIQA	Avaliação Integrada da Qualidade da Água
ANA	Agência Nacional das Águas
ANDEF	Associação Nacional de Defesa Vegetal
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CI	<i>Chemical Ionization</i>
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLAE/EM/EM	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao Espectrômetro de Massas/ Espectrômetro de Massas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CWSA	<i>Crop World South America</i>
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloroetano
2,4 D	Ácido 2,4 Diclorofenóxiacético
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ENFISA	Encontro de Fiscalização e Seminário de Agrotóxicos
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
FE	Fase Estacionária
FM	Fase Móvel
GC/MS	Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IQA	Índice da Qualidade da Água
IQAR	Índice de Qualidade das Águas de Reservatórios
LC/MS	Cromatografia Líquida acoplada ao Espectrômetro de Massas
LC/MS/MS	Cromatografia Líquida acoplada ao Espectrômetro de Massas/Espectrômetro de Massas
LC-TSP-MS	Cromatografia Líquida <i>Termospray</i> acoplada ao Espectrômetro de Massas.
MS	Ministério da Saúde.
MMA	Ministério do Meio Ambiente.

MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.
OMS	Organização Mundial de Saúde.
PARA	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos.
PNCRC	Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes.
PNQA	Programa Nacional de Qualidade da Água.
TECPAR	Instituto de Tecnologia do Paraná.
TLPI	Índice de Lixiviação Potencial por Temperatura do Solo.
SEAB	Secretaria de Agricultura e Abastecimento.
SINDAG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola.
SPE	Extração por Fase Sólida.
VMP	Valor Máximo Permitido.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição do IQA na Região Hidrográfica do Paraná.....	24
Figura 2 – Sistema de registro de defensivos agrícolas no Brasil	40
Figura 3 – Cromatogramas de CLAE com uso de gradiente na Fase Móvel....	43
Figura 4 – Estrutura das colunas cromatográficas	43
Figura 5 – Localização da Bacia do Piquiri.....	49
Figura 6 – Fluxograma das etapas realizadas na dissertação	50
Figura 7 – Coletas x Safra	52
Figura 8 – Coletas x Safrinha	52
Figura 9 – Pontos de coleta no Rio Piquiri	53
Figura 10 – Precipitação na região de Guarapuava no período das coletas ..	59
Figura 11 – Precipitação na região de Assis Chateaubriand no período das coletas.....	60
Figura 12 – Precipitação na região de Palotina no período das coletas	60
Figura 13 – Variação da concentração de Atrazina nas amostras de água ao longo das coletas	63
Figura 14 – Variação da concentração de Simazina nas amostras de água ao longo das coletas	63
Figura 15 – Variação da concentração de Atrazina nas amostras de sedimento ao longo das coletas	64
Figura 16 – Variação da concentração de Atrazina nas amostras de água ao longo das coletas	64
Figura 17 – Variação da concentração de Ametrina nas amostras de sedimento ao longo das coletas	64
Figura 18 – Variação da concentração de Clomazona nas amostras de água ao longo das coletas	65
Figura 19 – Variação da concentração de Metolaclopro amostras de água ao longo das coletas	66
Figura 20 – Variação da concentração de Azoxistrobina amostras de água ao longo das coletas	67

Figura 21 – Variação da concentração de Azoxistrobina amostras de sedimento longo das coletas	68
Figura 22 – Variação da concentração de Carbendazim amostras de água ao longo das coletas	69
Figura 23 – Variação da concentração de Carbendazim amostras de sedimento longo das coletas	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Critérios EPA para Potencial de contaminação de águas subterrâneas (<i>screening</i>)	28
Tabela 2 – Critérios do método Goss para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais	30
Tabela 3 – Índice de Potencial de Lixiviação por Temperatura (TLPI).....	31
Tabela 4 – Propriedades químicas de alguns pesticidas	37
Tabela 5 – Pesticidas analisados no estudo	51
Tabela 6 – Localização dos pontos de coleta no Rio Piquiri	53
Tabela 7 – Levantamento das quantidades de Ingrediente Ativo (IA) para a Clomazona no ponto de coleta 1	56
Tabela 8 – Quantidade de Ingrediente Ativo comercializada no período da coleta	57
Tabela 9 – Resultados em ng L ⁻¹ encontrados nas amostras de água e sedimento	58
Tabela 10 – Propriedades Físicas e Químicas para os pesticidas encontrados na região do estudo	61
Tabela 11 – Resultados na água x Portaria 2.914 MS.....	71

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – <i>Groundwater Ubiquity Score</i> – GUS	29
Equação 2 – Equação de Arrhenius	32
Equação 3 – Índice Equação de Clausius-Clapeyron.....	32
Equação 4 – Equação Van't Hoff.....	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 JUSTIFICATIVA	20
3 OBJETIVOS	22
3.1 OBJETIVO GERAL	22
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
4.1 CLASSIFICAÇÃO DOS CORPOS HÍDRICOS.....	23
4.2 QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS.....	23
4.3 SOLOS AGRÍCOLAS BRASILEIROS E CARACTERÍSTICAS DA BACIA DO PIQUIRI	25
4.4 CONTAMINAÇÃO DOS AMBIENTES AQUÁTICOS POR PESTICIDAS	26
4.4.1 Contaminação de águas subterrâneas	28
4.4.2 Contaminação de águas superficiais	29
4.4.3 Influência da temperatura do solo na lixiviação dos pesticidas.....	30
4.5 ASPECTOS ANALÍTICOS DOS PESTICIDAS	33
4.6 PRODUÇÃO NACIONAL DE SOJA, MILHO E TRIGO X CONSUMO DE PESTICIDAS.....	36
4.7 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS PESTICIDAS.....	36
4.8 REGISTRO DE PESTICIDAS NO BRASIL, AVALIAÇÕES TOXICOLÓGICAS, AMBIENTAIS E AGRONÔMICAS	39
4.9 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	42
5 METODOLOGIA	47
5.1 ÁREA DE ESTUDO	48
5.2 COLETAS DE AMOSTRAS	51
5.3 INSTRUMENTAÇÃO E MATERIAIS UTILIZADOS	54
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
6.1 RESULTADOS DOS PRINCÍPIOS ATIVOS ENCONTRADOS NA REGIÃO.....	56
6.2 POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS.....	61

6.3 VARIAÇÃO DOS RESULTADOS EM FUNÇÃO DAS COLETAS – HERBICIDAS	62
6.4 VARIAÇÃO DOS RESULTADOS EM FUNÇÃO DAS COLETAS – FUNGICIDAS	66
6.5 CARGA DE INGREDIENTES ATIVOS X RESULTADOS OBTIDOS	70
6.6 RESULTADOS X LEGISLAÇÃO DE ÁGUAS	71
7 CONCLUSÕES	72
8 REFERÊNCIAS.....	74
ANEXO A – Outros Resultados amostras de água.....	84
ANEXO B – Cromatogramas da Atrazina em água.....	85
ANEXO C – Cromatogramas da Atrazina em sedimento.....	86
ANEXO D – Cromatogramas do carbendazim em água.....	87
ANEXO E – Cromatogramas do carbendazim em sedimento.....	88

1 INTRODUÇÃO

A água é hoje reconhecidamente um dos bens naturais mais importantes do planeta, onde pesquisadores de diferentes áreas têm sido mobilizados devido à preocupação com seu uso, destino e principalmente seu estado de contaminação ou degradação (RAIMUNDO, 2007).

Diante do consumo cada vez maior de água potável observado nas últimas décadas, vemos como consequência o comprometimento das águas de rios, lagos e reservatórios devido a crescente expansão demográfica e industrial (KIDD, 2007). Os problemas de escassez de água acentuaram-se a partir dos anos 30 quando surgiu um novo período da história definido como “Era Tecnológica” que se refere ao período subsequente à Primeira Guerra Mundial, quando o interesse militar passou a ser fator determinante no desenvolvimento de novas rotas sintéticas, promovendo uma acelerada produção de novas substâncias (RAIMUNDO, 2007).

Na última década cerca de 11 milhões de substâncias químicas estavam registradas no CAS (*Chemical Abstracts Service*). Neste período, nos Estados Unidos e Japão, cerca de 100.000 compostos foram produzidos deliberadamente e utilizados para diversos fins. Dos quais, aproximadamente, 3.000 compostos produzidos em larga escala, quantidades superiores a 500.000 kg por ano. Destes, menos de 45 % foram submetidos a algum tipo de ensaio toxicológico básico e menos de 10 % foram estudados quanto aos efeitos tóxicos sobre organismos em desenvolvimento (GHISELLI, 2006). Como exemplo pode ser citado os pesticidas, onde muitas fórmulas destes compostos são manipuladas no Brasil.

O uso de pesticidas teve início há, pelos menos, 2.000 anos quando os romanos descobriram os efeitos tóxicos das cinzas, sais e lodos de fornalha em plantas. Eles utilizavam estes materiais para controlar a vegetação nas estradas do Império Romano. Da mesma época datam o uso de pó de giz (cal amorfo), enxofre e cinzas de madeira como fungicidas e arsênico, chumbo, enxofre e fluoretos como inseticidas. Os primeiros pesticidas eram, basicamente, substâncias naturais relativamente puras (CLARCKSON, 2001; RODA, 2010).

A formulação destas substâncias ocorreu somente nos anos 1800, onde foram desenvolvidos pós ou preparados para pulverização, principalmente, como fungicidas. Alguns destes produtos têm sido utilizados até hoje como fungicidas e inseticidas. Durante os anos de 1800 e início dos anos 1900, houve um grande salto no desenvolvimento dos pesticidas. Neste período intencional e acidentalmente, foram descobertos vários ácidos, sais metálicos e compostos alcalinos com esta finalidade (SOLOMON *et al.*, 2010).

Este período ficou marcado como a era dos pesticidas inorgânicos. Em especial, a calda bordalesa – mistura de sulfato de cobre e hidróxido de cálcio. No início, em razão de seu sabor amargo, ela era utilizada em vinhedos próximos de estradas para impedir o roubo de uvas. Com o tempo, os produtores perceberam que a calda agia como fungicida e herbicida seletivo. A ação fungicida era contra o míldio, praga característica das videiras e, a ação herbicida era tóxica para ervas mostarda, porém, preservava o capim sob as videiras (SOLOMON *et al.*, 2010).

A era dos pesticidas orgânicos foi de 1900. Especialmente na segunda metade do século passado, as práticas agrícolas foram profundamente modificadas com o advento do uso dos pesticidas de rotas sintéticas para o controle de pragas (ALBAREDA-SIRVENT, 2001). Este período ficou conhecido como a Revolução Verde, quando as culturas agrícolas aumentaram significativamente sua produtividade em função do uso destes produtos. O início efetivo deste período data, na realidade, do final do século anterior quando a empresa Bayer lançou o primeiro pesticida comercial da história, o herbicida dinitro-o-cresol ou DNOC (RODA, 2010).

Este processo de descobertas se iniciou com o uso dos dinitrofenóis, próximo de 1930, utilizado como dessecante pré-colheita, inseticida e até no tratamento de doenças das plantas (GASIEWICZ, 1991). À época, os especialistas em química orgânica estavam pesquisando corantes e drogas, e vieram a se dedicar aos agroquímicos bem mais tarde. O DDT e o 2,4 D, por exemplo, foram sintetizados ainda no século XIX, mas suas atividades agroquímicas foram descobertas em 1939 e 1944, respectivamente (SOLOMON *et al.*, 2010).

Após a descoberta destes dois compostos mais o Captan em 1949, muitas empresas montaram equipes de químicos especialistas em síntese e

biólogos, para estudar a atividade biológica destes compostos, para desenvolverem agroquímicos propositadamente. Como resultado, nos anos 1970, centenas destes produtos haviam sido desenvolvidos contra diversos tipos de pragas (SOLOMON *et al.*, 2010). Segundo Jardim e Caldas (2012), nos dias atuais o uso destes produtos está consolidado como a mais adotada estratégia de manejo para garantir suprimentos alimentares em todo o mundo.

De acordo com Nieweglowski (2006), na área rural, para viabilizar a produção, são utilizados produtos químicos como fertilizantes e pesticidas. No Brasil, um dos maiores produtores mundiais de alimentos, mais de 90% dos agricultores fazem uso de pesticidas (IBGE, 2006).

O uso extensivo de pesticidas visando aumentar a produção agrícola e o intensivo desenvolvimento de novas moléculas aumentou significativamente a quantidade e variedade destes poluentes no ambiente (BAVCON *et al.*, 2006).

Em razão do desconhecimento dos riscos dos produtos que utilizam e a melhor técnica de aplicação dos mesmos, muitas vezes os agricultores ficam reféns da mídia e da sociedade que consome os produtos da agricultura, responsabilizando-os pela contaminação e perdas ambientais do planeta (NIEWEGLOWSKI, 2006).

Provavelmente, esta visão distorcida ocorra em função da opinião pública ser formada em sua grande maioria pela população urbana, que simplesmente quer consumir e desconhece as dificuldades para se obter níveis satisfatórios de produtividade no campo. O próprio termo agrotóxico conota tom pejorativo à atividade agrícola de uma forma geral.

A terminologia adequada para os pesticidas é bastante controversa e confusa, sendo encontradas diversas referências distintas na literatura e legislação. O termo mais comum, encontrado em muitos artigos, é o de pesticidas, numa adaptação do inglês *pesticides*. A indústria de formulação e síntese de pesticidas utiliza a terminologia defensivo agrícola ou fitossanitário para nominar seus produtos, propondo a ideia da defesa e sanidade dos cultivos através de seu uso (AGROENCONTRO,2009). Já a legislação brasileira utiliza o termo agrotóxico desde 1989, instituída na Lei de Agrotóxicos 7.802, publicada nesse ano, citando também o termo fitossanitário, para produtos usados na agricultura orgânica. Alguns autores como Solomon *et*

al.(2010) utilizam o termo praguicidas, em consonância com a Organização Mundial de Saúde (OMS)- *plaguicidas, pesticidas*.

Já a terminologia agroquímicos representa um sentido mais genérico, compreendendo outras categorias de produtos além dos pesticidas como os fertilizantes, desfolhantes, inibidores e estimulantes de crescimento. Para fins científicos todos estes termos podem ser usados, dependendo do contexto. Já para fins legais no Brasil, só é aceita a terminologia *agrotóxico* estabelecida na Lei de Agrotóxicos 7.802/1989, regulamentada pelos Decretos 4.074/2002, 5.549/2005, 5.981/2006 e 6.913/2009.

Conforme regem as leis nacionais citadas, em consonância com as diretrizes internacionais, os pesticidas passam por criteriosos testes toxicológicos e ambientais antes de sua comercialização na absoluta maioria dos países. Testes estes exigidos por legislações fundamentadas nas diretrizes da Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentos - FAO. Entretanto, a aplicação destes produtos tem se tornado um problema em função da contaminação das águas superficiais e intersticiais, e do potencial impacto ao meio ambiente e saúde pública (BALLESTEROS *et al.*, 2004).

A aplicação, em desacordo com a recomendação da bula do produto e o uso de produtos proibidos, oriundos de contrabando, aumenta significativamente o risco de impactos ambientais e à saúde. Além das situações citadas, práticas agrícolas inadequadas como a lavagem de embalagens de pesticidas em corpos d'água e passivos de produtos proibidos com disposição inadequada, também contribuem para o aumento dos riscos de contaminação (RANGEL, 2012).

O uso destes produtos conforme as recomendações da bula, número de aplicações, descarte adequado das embalagens, respeito ao intervalo de segurança e uso de equipamentos de proteção individual compõem as chamadas boas práticas agrícolas (RIBEIRO *et al.*, 2008). A ação das chuvas, a erosão e a contaminação direta dos corpos hídricos fazem dos ambientes aquáticos o principal destino destes contaminantes (MOSSMAN & MULKI, 1996).

Considerando a realidade acima descrita, provavelmente, o principal limitante para o desenvolvimento sustentável no início do presente século será a qualidade das águas. Primeiramente as águas superficiais e, em um segundo

momento, as subterrâneas. Neste contexto, o monitoramento dos pesticidas, especialmente nos ambientes próximos à sua aplicação, constitui um importante indicador ambiental balizador de políticas públicas e ações de controle.

2 JUSTIFICATIVA

O Brasil é um dos maiores produtores de grãos do mundo há mais de cinco anos, sendo que o estado do Paraná disputa com o estado do Mato Grosso a posição de maior produtor de grãos do Brasil. Segundo dados publicados no sítio da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do estado (SEAB), foram colhidas no Paraná aproximadamente 12,5 milhões de toneladas de milho, 15,5 milhões de toneladas de soja e 2,5 milhões de toneladas de trigo em 2011.

Estes números conferiram o primeiro lugar na produção nacional de grãos ao Paraná em 2011, sendo que estes valores deverão aumentar, seguindo a tendência de safra recorde prevista para os anos seguintes. Estas três culturas predominam na região oeste do estado do Paraná, sendo que o cultivo de trigo tem maior densidade na região de Guarapuava, mais ao centro do estado. Outras culturas como feijão, mandioca e canola também estão presentes nesta região em menor densidade. Provavelmente a alta produtividade que possibilitou números expressivos na produção agrícola do Paraná e do Brasil não seria possível sem o uso de agroquímicos como fertilizantes e pesticidas.

Uma vez aplicados, os pesticidas exercem a função de controle específico, mas excedem esta função quando dispersados no meio ambiente com difícil controle dos danos associados. A falta de informação técnica no campo implica em métodos inadequados de aplicação podendo acarretar no desperdício de produto caso os equipamentos sejam inadequados ou mal regulados. Em função dos fatores climáticos, de conservação de solo, proximidade de cursos d'água, sistema de produção adotado nas propriedades e características do produto aplicado, pode resultar na presença de resíduos no ambiente por tempo superior ao prescrito na bula do produto (NIEWEGLOWSKI, 2006).

No entorno de muitos rios no oeste do Paraná são encontradas atividades agrícolas dos cultivos citados, além de atividade pecuária pontual. Sendo uma prática já consagrada, algumas dessas atividades agrícolas demandam o uso extensivo de defensivos agrícolas – do preparo à véspera da

colheita - visando proteção de cultivos para o aumento da produtividade. É sabido que as monoculturas de milho e soja demandam significativas aplicações destes produtos já reportados como poluentes de águas superficiais e subterrâneas (BERG & LINDEN, 1994; KOLPIN *et al.*, 1998; PINTO *et al.*, 2010).

Atualmente estes agroquímicos poluentes estão sendo detectados em diferentes ambientes aquáticos. Isto está sendo possível pelo fato dos recursos analíticos serem cada vez mais sofisticados o que têm possibilitado que sejam atingidos níveis de detecção na faixa de partes por bilhão (ppb) e partes por trilhão (ppt), cobrindo assim a exigência da maioria das legislações ambientais, inclusive internacionais. Um exemplo desse nível de exigência são as normas relacionadas aos parâmetros de potabilidade da água como a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde do Brasil, publicada no início de 2012. Esta Portaria contempla outros grupos de pesticidas, além dos já previstos em sua versão anterior, Portaria 518/2004, bem como alguns metabolitos.

Levando em conta: os recursos analíticos disponíveis como a técnica de LC/MS/MS, que atingem níveis de detecção na faixa da nova Portaria de potabilidade brasileira; a falta de estudos das contaminações de pesticidas não persistentes nas águas superficiais; a falta de dados analíticos dos pesticidas nos ambientes aquáticos brasileiros, especialmente na região estudada foi desenvolvida esta pesquisa.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral determinar e quantificar a presença de pesticidas em amostras de água e sedimento do rio Piquiri, oeste do estado do Paraná, utilizando a Cromatografia Líquida de Alta Performance acoplada ao espectrômetro de massas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

3.2.1 Determinar a presença e concentração de pesticidas na água e no sedimento do Rio Piquiri, oeste do estado do Paraná – Brasil.

3.2.2 Comparar os resultados obtidos aos parâmetros das legislações brasileiras referentes.

3.2.3 Avaliar os resultados obtidos com os dados oficiais de consumo de pesticidas na região estudada.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 CLASSIFICAÇÃO DOS CORPOS HIDRICOS

A Resolução CONAMA 357/2005 e seu complemento CONAMA 430/2011 consideram que a água integra as preocupações com o desenvolvimento sustentável e cita a Constituição Federal e a Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981, que visam controlar o lançamento de poluentes no meio ambiente, proibindo o lançamento em níveis nocivos ou perigosos aos seres humanos e outras formas de vida.

Esta Resolução considera também que a saúde e bem estar do homem e o equilíbrio ecológico aquático não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas. Ela também considera a necessidade de se criar instrumentos para avaliar a evolução da qualidade das águas, conforme enquadramentos propostos nela.

De acordo com a Portaria da Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio ambiente – Surhema nº 17/1991 o Rio Piquiri está enquadrado à classe 2. Porém, todos os cursos d'água e seus afluentes utilizados para abastecimento público com área da bacia de captação menor ou igual a 50 quilômetros quadrados, pertencem à classe 1.

4.2 QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

Os primeiros estudos de qualidade das águas datam de 1840, na Inglaterra e visavam esclarecer as causas de epidemias como cólera e febre tifóide. Somente em 1910 surgem os primeiros estudos relacionando o lançamento de efluentes industriais com a saúde humana. A partir dos anos 1950, surgem as primeiras legislações para controle dos ambientes aquáticos (CANADA, 1994).

No Brasil, a ANA que realiza programas de monitoramento, cita as dificuldades de integrar os programas estaduais que diferem em frequência de

coleta e diferença de parâmetros, além da ausência destes programas em alguns estados brasileiros. Já para as águas subterrâneas, a situação é ainda pior, pois não há uma rede nacional de monitoramento, sendo realizados alguns trabalhos pelas universidades e secretarias de recursos hídricos locais (PORTAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, 2012).

A ANA adotou o Índice de Qualidade das Águas (IQA) como indicador da contaminação orgânica por esgotos domésticos e industriais. O IQA é útil para sintetizar dados de vários parâmetros físicos e químicos e de fácil apresentação, principalmente, para leigos, em função do sistema de cores (Figura 1). Porém, este índice não é eficiente na avaliação das variáveis individuais e as interações entre elas. Há outros índices utilizados para este fim, considerando uma maior abrangência das variáveis, como o AIQA (Avaliação Integrada da Qualidade da Água) e, especificamente para reservatórios o IQAR – Índice da Qualidade da Água de Reservatórios, ambos utilizados pelo Instituto Ambiental do Paraná/IAP (INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ, 2012).

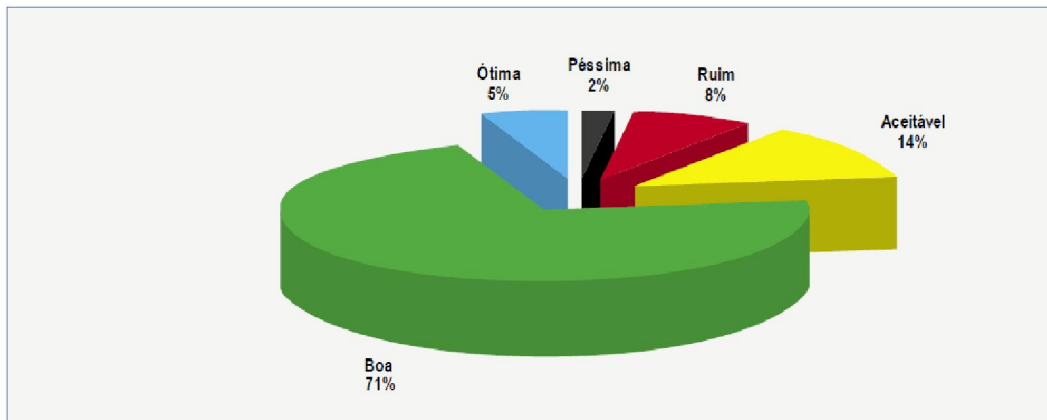


Figura 1 – Distribuição do IQA na Região Hidrográfica do Paraná.

Fonte: Adaptado de PANORAMA DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS NO BRASIL.

4.3 SOLOS AGRÍCOLAS BRASILEIROS E CARACTERÍSTICAS DA BACIA DO PIQUIRI

O solo é composto de 5 componentes principais: minerais da argila, água, ar, matéria orgânica e componentes vivos. Estes componentes variam de acordo com o tipo de solo e sua localização (DEAN, 2001).

Os solos agrícolas brasileiros estão divididos em três biomas principais: Cerrados, Mata Atlântica e Planalto das Araucárias, perfazendo um total de 50% do território nacional. Com o avanço da fronteira agrícola a partir da década de 1970, mesmo a atividade agrícola predominando nestes biomas, os solos utilizados já não são os mesmos. Atualmente os solos mais utilizados são os Latossolos (Amarelos, Vermelhos e Vermelho-Amarelos), Argissolos, Neossolos Quartzênicos, Nitossolos, Gleissolos. Sendo os três primeiros os mais representativos das áreas agrícolas brasileiras (EMBRAPA, 2004). Segundo informações da EMBRAPA (2004) a distribuição de solos tipicamente brasileiros separados por biomas apresenta a composição de: Cerrados, Mata Atlântica, Floresta Amazônica, Caatinga, Araucárias (Nitossolos 50%; Latossolos 40%; Outros 10%), Campos Sulinos (Argissolos 50%; Alissolos 30%; Neossolos Quartzarênicos 10%; Outros 10%).

O vale da bacia hidrográfica do rio Piquiri está enquadrado no chamado Terceiro Planalto do Paraná. Ele apresenta formas de relevo originárias dos processos de aplainamento e dissecação fluvial. Nesta região se destacam as mesetas estruturais entremeadas por formas onduladas de encostas suavizadas, que conferem à topografia da região aspecto tabuliforme. Estas formações se deram sobre o grande derrame de lavas básicas do centro e oeste do estado, definindo suas formas de superfície originadas dos extensos derrames vulcânicos do grupo São Bento (SUPERINTENDÊNCIA DO DESENVOLVIMENTO DOS RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL - SUDERHSA 2008).

Apesar da aparente uniformidade deste planalto, diversos blocos delimitados pelos cursos de água principais são observados. Tais cursos são condicionados à inclinação das rochas vulcânicas, entre eles o Rio Ivaí, Rio Piquiri e Rio Iguaçu. Os blocos são identificados como Cambará e São

Jerônimo da Serra, Apucarana, Campo Mourão, Guarapuava e vertentes do Planalto de Palmas.

Os solos encontrados na bacia do rio Piquiri foram formados, principalmente, de rochas eruptivas ácidas e básicas. O processo eruptivo aliado a fatores topográficos e climáticos específicos forneceram ao solo diferentes características que resultaram em diferentes classes de solo. De maneira genérica, os tipos de solo da sub-bacia do rio Piquiri são: Latossolos, Nitossolos, Argissolos, Gleissolos, Cambissolos e Neossolos (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA, 2007).

4.4 CONTAMINAÇÃO DOS AMBIENTES AQUÁTICOS POR PESTICIDAS

A exposição ambiental das áreas próximas às lavouras, em função do uso de agroquímicos, depende das propriedades químicas do ingrediente ativo, dos agentes dispersantes da formulação, as doses e formas de aplicação e das características ambientais do local em que a aplicação ocorre (LEWIS *et al.*, 1997a; EL BAKOURI, *et al.*, 2009).

Os fatores que alteram a mobilidade e persistência dos agroquímicos estão relacionadas ao regime de chuvas, intensidade do escoamento das águas superficiais, média do regime térmico, entre outros (KNISEL & DAVIS, 2000; NAVARRO *et al.*, 2011). Por sua vez, a vulnerabilidade dos organismos não alvo, depende da estrutura espacial e distribuição da biodiversidade da área (ARES, 2003).

A contaminação dos ambientes aquáticos por pesticidas se dá por aplicações intencionais, quando se quer combater uma praga na água como algas, moluscos, mosquitos. Ou por aplicações não intencionais, por diversos mecanismos como precipitação atmosférica, erosão do solo, efluentes industriais, esgoto sanitário, vazamentos durante o processamento, armazenamento e transporte, além das contaminações por pulverização e limpeza de equipamentos (DEAN, 2001; SOLOMON *et al.*, 2010).

Independentemente da fonte de contaminação, estas substâncias apresentam efeitos indesejados nos ambientes aquáticos (DEAN, 2001).

A movimentação física natural destes ambientes como turbulência, fluxo e correntes realizam a diluição natural destes poluentes, reduzindo seus efeitos nocivos e dificultando as amostragens de monitoramento deles (DEAN, 2001). Esta diluição tem levado os pesquisadores a desenvolver metodologias de pré-concentração e limpeza de amostras anteriores à separação cromatográfica e sua detecção. Um dos métodos já consagrados para esta finalidade é a Extração em Fase Sólida ou SPE – *Solid Phase Extraction* (RODRIGUES *et al.*, 2007).

Segundo Dean (2001) a qualidade e a composição da água destes ambientes se dá em função de sua fonte e localização. Nestes ambientes, águas brandas apresentam baixa força iônica e, normalmente, apresentam grande carga de substâncias húmicas, principalmente em ambientes com alto fluxo. O pH destas águas afetam a precipitação dos materiais coloidais húmicos e, conseqüentemente, os contaminantes orgânicos associados, como os pesticidas. Por sua vez, águas de dureza alta, adsorvem estes contaminantes conforme o gradiente de sais de magnésio e potássio presentes.

O destino dos pesticidas nos sistemas aquáticos são afetados pelas propriedades físicas e químicas da molécula, pela presença de outras substâncias na água, pH, temperatura e interação com o sedimento (SOLOMON *et al.*, 2010).

Devido à sua habilidade de adsorver uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, e seus subseqüentes processos erosivos de entrada nos sistemas aquáticos, os sedimentos de muitos corpos aquáticos têm se tornado verdadeiras fontes de compostos químicos perigosos. Normalmente, estes compostos nocivos se acumulam no sedimento e seu processo de desorção e difusão em águas superficiais têm contribuído para a redução da qualidade da água e dos sedimentos destes ambientes (CORWIN & FARMER, 1984; ZHOU *et al.*, 2011).

Como as baixas concentrações de pesticidas são conhecidamente tóxicas aos constituintes dos ecossistemas, inclusive o homem, o

conhecimento das propriedades físicas e químicas que afetam a interação pesticida-sedimento-água assume grande importância.

A absorção de compostos não polares pelo solo é um processo complexo que depende de suas propriedades físicas e químicas. A natureza das forças de interação determina o mecanismo de funcionamento global dos processos de adsorção de pesticidas. Estas forças podem ser resultantes de ligações de hidrogênio, ligações covalentes, transferências de cargas, reações doador-receptor de elétrons, forças de Van der Waals, troca de ligantes, ligações hidrofóbicas (STHATI *et al.*, 2011).

Sthati *et al.* (2011), relaciona o papel da sorção à persistência de alguns pesticidas no solo desenvolvendo um estudo em ambientes aquáticos para avaliar as interações de pesticidas não polares contendo enxofre com os carbonatos presentes nestes ambientes e suas interações com o sedimento, chegando a conclusão que a presença dos carbonatos aumentava a sorção de alguns destes compostos, como o inseticida Parationa Metílica.

4.4.1 Potencial de Contaminação de águas subterrâneas

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) utiliza o critério de *screening* para avaliação do Potencial de contaminação de águas subterrâneas. Segundo este critério, os pesticidas que se enquadram nos parâmetros apresentados na Tabela 1 são considerados de alto potencial contaminante (PRIMEL *et al.*, 2005; MILHOME, *et al.* 2009).

Tabela 1 – Critérios EPA para Potencial de contaminação de águas subterrâneas (*screening*)

Solubilidade em água	$S > 30 \text{ mgL}^{-1}$
Coefficiente de Adsorção à Matéria Orgânica do solo	$K_{oc} < 300-500 \text{ mL g}^{-1}$
Constante da Ley de Henry	$K_H < 10^{-2} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Especiação	(pK_a) Negativamente carregado a pH normal do ambiente (5 a 8)
Meia vida no solo	$DT_{50 \text{ solo}} > 14 \text{ a } 21 \text{ dias}$
Meia vida na água	$DT_{50 \text{ água}} > 175 \text{ dias}$

Outro índice também utilizado para esta avaliação é o índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (*Groundwater Ubiquity Score* - GUS).

Conforme demonstrado na equação 1, este índice é calculado utilizando os valores de meia-vida do composto no solo ($DT50_{\text{solo}}$) e do coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}) (PRIMEL *et al.*, 2005; MILHOME, *et al.*, 2009).

$$\left[GUS = \left(\log t_{\frac{1}{2}} \text{ no solo} \right) (4 - \log K_{oc}) \right] \quad (1)$$

Segundo Milhome *et al.* (2005), as faixas de tendência à lixiviação são:

$GUS < 1,8$: não sofre lixiviação

$1,8 < GUS < 2,8$: faixa de transição

$GUS > 2,8$: provável lixiviação.

Este índice não leva em conta outros parâmetros como a solubilidade em água.

4.4.2 Potencial de Contaminação de águas superficiais

O método de Goss propõe os critérios para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais (Tabela 2), (PRIMEL *et al.*, 2005; MILHOME, *et al.*, 2009).

Tabela 2 – Critérios do método Goss para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais.

Potencial de transporte associado ao sedimento			
	DT50 _{solo} (d)	K _{oc} (mLg ⁻¹)	S (mgL ⁻¹)
Alto potencial	≥40	≥1000	-
	≥40	≥500	≥0,5
Baixo potencial	<1	-	-
	≤2	≤500	-
	≤4	≤900	≥0,5
	≤40	≤500	≥0,5
	≤40	≤900	≥2
Potencial de transporte dissolvido em água			
	DT50 _{solo} (d)	K _{oc} (mLg ⁻¹)	S (mgL ⁻¹)
Alto potencial	>35	<100000	≥1
	<35	≤700	≥10 e ≤100
Baixo potencial	-	≥100000	-
	≤1	≥1000	-
	<35	-	<0,5

Fonte: Adaptado de MILHOME, *et al.*, 2009.

Sendo S a solubilidade em água, K_{oc} o coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo e DT50_{solo} a meia-vida do composto no solo.

Conforme estes critérios as substâncias podem ser classificadas como Alto Potencial de Transporte Associado ao Sedimento (APTAS), Baixo Potencial de Transporte Associado ao Sedimento (BPTAS), Alto Potencial de Transporte Dissolvido em ÁGUA (APTDA) e Baixo Potencial de Transporte Dissolvido em Água (BPTDA).

As substâncias que não se enquadram em nenhum dos critérios acima são consideradas como tendo potencial médio para poluírem águas superficiais.

4.4.3 Influência da Temperatura do solo na Lixiviação dos pesticidas

A lixiviação e degradação dos pesticidas é diretamente influenciada pela temperatura média dos solos (Tabela 3). Esta condição pode determinar a

intensidade da contaminação das águas subterrâneas e, conseqüentemente das águas superficiais. Até a década de 1990 a contaminação das águas subterrâneas não era diretamente relacionada a lixiviação de químicos inorgânicos e orgânicos. Porém, estudos na última década em aquíferos nos Estados Unidos revelaram a presença de contaminantes, inclusive pesticidas (PARAÍBA *et al.*, 2003).

Tabela 3 – Índice de Potencial de Lixiviação por Temperatura (TLPI)

Herbicida	TLPI em TONQ	Classificação da Lixiabilidade em TONQ	TLPI em TDRL	Classificação da Lixiabilidade em TDRL
2,4 D	19	Muito lenta	11	Muito lenta
Acifluorfem-sódico	15	Muito lenta	8	Muito lenta
Alacloro	34	Lenta	7	Muito lenta
Atrazina	89	Alta	47	Lenta
Bentazona	33	Lenta	19	Lenta
Butroxidim	14	Muito lenta	8	Muito lenta
Clorimurom-etílico	44	Lenta	23	Muito lenta
Clomazona	18	Muito lenta	9	Muito lenta
Cianazina	11	Muito lenta	6	Muito lenta
Diclosulam	129	Muito alta	80	Alta
Dimetenamida	51	Moderada	27	Lenta
Diquat	0	Muito lenta	0	Muito lenta
Fenoxaprop	13	Muito lenta	6	Muito lenta
Fluazifop-p-butílico	1	Muito lenta	0	Muito lenta
Flumetsulam	129	Muito alta	83	Alta
Flumicloraque-pentílico	0	Muito lenta	0	Muito lenta
Fomesafen	142	Muito alta	79	Alta
Haloxifope	72	Moderada	39	Lenta
Imazaquim	111	Muito alta	67	Moderada
Imazetapir	181	Muito alta	112	Muito alta
Lactofem	0	Muito lenta	0	Muito lenta
Linurom	30	Lenta	14	Muito lenta
Metolacloro	72	Moderada	36	Lenta
Metribuzim	57	Moderada	31	Lenta
Paraquate	0	Muito lenta	0	Muito lenta
Pendimetalina	5	Muito lenta	2	Muito lenta
Picloram	2	Muito lenta	1	Muito lenta
Setoxidim	6	Muito lenta	3	Muito lenta
Simazina	71	Moderada	38	Lenta
Sulfentrazone	856	Muito alta	488	Muito alta
Trifluralina	2	Muito lenta	1	Muito lenta

TONQ – Neossolo Quartzênico Órtico Brasileiro Típico.

TDRL – Latossolo Vermelho Distrófico Típico.

Fonte: PARAÍBA *et al.*, 2003.

Paraíba *et al.* (2003), citam um índice de lixiviação potencial por temperatura do solo (TLPI) como fator de atenuação deste tipo de contaminação. Este índice é capaz de calcular a massa restante de pesticida ao longo do perfil deste solo usando a cinética de degradação da molécula, conforme a equação de Arrhenius, equação (2) (PARAÍBA *et al.*, 2003).

$$k(z, t) = \left(\frac{\ln(2.0)}{t_{1/2}} \right) \exp \left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T(z, t)} \right) \right) \quad (2)$$

Aonde T_r (=20 ou 25°C) temperatura de referência, E_a kJ mol⁻¹ é a energia de ativação da degradação e $R=8,314 \times 10^3$ kJ mol⁻¹K⁻¹ é a constante dos gases.

Este autor usa os conceitos fundamentais de termodinâmica para relacionar o coeficiente de partição do pesticida (ar-água) em relação à temperatura do solo, usando a equação (3) de Clausius-Clapeyron (PARAÍBA *et al.*, 2003).

$$H(z, t) = \left(\frac{P_m P_v^{Tr}}{SR(T_r + 273)} \right) X \exp \left(\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T(z, t)} \right) \right) \quad (3)$$

Aonde P_m (g mol⁻¹) é o peso molecular do pesticida, P_v^{Tr} (Pa) é a pressão de vapor do pesticida à temperatura de referência, S (gm⁻³) é a solubilidade aquosa do pesticida e ΔH_v (kJ mol⁻¹) a entalpia da volatilização.

O autor propõe também que o coeficiente de partição água-solo, ou “coeficiente de sorção de pesticida”, pode ser estimado para diferentes temperaturas de solo usando a equação (4) de Van't Hoff (PARAÍBA *et al.*, 2003).

$$K_{D(z,t)} = (f_{oc} K_{oc}) \exp \left(\frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T_{(z,t)}} \right) \right) \quad (4)$$

Aonde ΔH_a (kJ mol^{-1}) é a entalpia de sorção e o coeficiente $F_{oc}K_{oc}$ é o coeficiente de sorção do pesticida ou coeficiente de partição água-solo do pesticida à temperatura de referência.

4.5 ASPECTOS ANALÍTICOS DOS PESTICIDAS

Segundo Nieweglowski (2006), os métodos e equipamentos existentes permitem a determinação de resíduos de alguns pesticidas em limite de detecção acima do estabelecido na Resolução CONAMA 357/2005, prevista como limite máximo tolerável (técnicas com limites de detecção que atendem tal legislação estão disponíveis atualmente em, pelo menos, 2 laboratórios oficiais no estado do Paraná). É fato, porém, que não há uma rede de laboratórios oficiais, devidamente estruturada e alta disponibilidade destes serviços analíticos no estado. Esta condição, aliada aos altos custos destas análises, limita os estudos de monitoramento como o proposto nesta pesquisa.

Tais limitações analíticas citadas por Nieweglowski (2006) se apresentam, principalmente, na análise de alguns dos pesticidas por técnicas cromatográficas, diferindo dos demais parâmetros de análise de água como os citados por Knapik (2009), que são métodos consagrados e apresentam menores dificuldades de detecção e custo analítico.

Porém, há estudos que orientam a otimização de algumas análises por cromatografia a gás e líquida associadas à espectrometria de Massas (GC/MS e LC/MS) obtendo resultados que alcançam os níveis legais exigidos e até ultrapassando-os como o desenvolvido por Rocha *et al.* (2008) e Katsumata *et al.* (2010) para Triazinas. Historicamente as legislações são muito influenciadas pelos novos níveis de detecção proporcionados pelas novas técnicas analíticas disponíveis.

Existem dificuldades de se manter uma rede de coleta de amostras em situações de chuva onde há o escoamento superficial com arraste de resíduos para os rios por causa de questão logística envolvida no procedimento. A grande maioria das instituições oficiais não dispõe de uma rede de informação estruturada que permita reconhecer com facilidade as épocas de intensificação da aplicação de produtos nas lavouras, tecnologia de aplicação de pesticidas utilizados nas bacias hidrográficas e o estado de conservação dos solos. O custo de análise por amostra é outro fator limitante (NIEWEGLOWSKI, 2006).

No Brasil existem dois exemplos de monitoramento de resíduos de pesticidas com boa abrangência. O primeiro é o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos - PARA, da ANVISA e o outro é o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes - PNCRC, do MAPA. Estes programas coletam amostras de alimentos e produtos agrícolas por todo o país publicando os resultados periodicamente (JARDIM & CALDAS, 2012).

Por outro lado, em análises de ambientes aquáticos não há um programa similar com planejamento suficientemente abrangente e rede de laboratórios envolvida. Esta carência de informações não permite uma avaliação adequada para a fiscalização do uso dos químicos na agricultura bem como não subsidia políticas públicas para os devidos controles. Entretanto, a Agência Nacional das Águas - ANA, através do Programa Nacional de Qualidade da Água - PNQA, propõe a disponibilidade de um banco de dados nacional. Porém, a limitação deste programa é que o enquadramento dos corpos hídricos previsto na Resolução CONAMA 357/2005, não contempla muitas das moléculas de ingredientes ativos de pesticidas utilizados no país.

Segundo a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentos FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (1996) nos países em desenvolvimento a instituição ambiental tem nos seus cronogramas, protocolos de monitoramento de pesticidas na água. Porém, há dificuldades relacionadas às técnicas analíticas, principalmente quanto ao alto custo das análises (NIEWEGLOWSKI, 2006). O que se percebe no Brasil é a ausência destes programas de monitoramento e poucos trabalhos científicos que visam a determinação destes compostos em regiões tropicais como o realizado por Matsuchita *et al.*(1996).

Consonante a este quadro, no estado do Paraná há grande dificuldade nas instituições públicas em esclarecer a origem das contaminações além das limitações analíticas dependente da alta tecnologia que a maioria dos laboratórios oficiais não dispõe. Segundo Nieweglowski (2006), tais técnicas não estão disponíveis para medir todos os 450 ingredientes ativos registrados no Paraná. Sendo que, à época de sua pesquisa, a maioria das metodologias analíticas implantadas media especialmente os resíduos de produtos organoclorados e seus metabolitos, cujo uso é proibido.

Entretanto, o que se percebe é que há técnicas disponíveis para determinação da grande maioria dos pesticidas comercializados na região deste estudo, porém, o custo analítico é muito alto e a dificuldade de se estabelecer a origem das contaminações permanece mesmo com estes recursos.

Os produtos formulados desenvolvidos recentemente, principalmente os registrados nos últimos 15 anos, tem características de baixa persistência no ambiente, mesmo apresentando, na maioria dos casos, maior ou igual toxicidade aguda dos produtos disponíveis anteriormente. Esta tendência é consequência, principalmente, das tecnologias desenvolvidas nas indústrias multinacionais, que disponibilizam grandes volumes de investimento em inovação e melhoramento de fórmulas.

Considerando este novo perfil de formulação, à primeira vista, o foco do impacto ambiental dos contaminantes passa a ser em primeiro plano para os demais componentes do ecossistema, e em segundo plano para o homem, relacionado aos ingredientes ativos das formulações de pesticidas e também dos seus produtos de degradação (GUENZI, 1974; MALOSCHIK *et al.*, 2007). Esta condição se dá em função da menor meia-vida dos ingredientes ativos, especialmente se comparada aos pesticidas de gerações anteriores como os organoclorados.

O uso de pesticidas organoclorados foi proibido no Brasil em meados dos anos 1980. Decorrente do uso destes produtos de maneira ilegal estima-se que haja muitos focos de passivos ambientais, na sua grande maioria, enterrados em propriedades rurais e até áreas urbanas. Esta destinação inadequada, provavelmente, ocasiona maiores contaminações de águas subterrâneas do que superficiais. O monitoramento destes pesticidas nestes

ambientes aquáticos foi avaliado por alguns autores no Brasil como Matsuchita *et al.* (1996) e na América Central por Castillo *et al.* (1997).

4.6 PRODUÇÃO NACIONAL DE SOJA, MILHO E TRIGO X CONSUMO DE PESTICIDAS

Nas últimas três décadas a soja se tornou o produto agrícola brasileiro de maior importância. O Brasil foi o segundo maior produtor mundial de soja pelo menos por três anos até figurar em 2012 como o principal produtor mundial, segundo estimativas de safra recorde e estiagem nos Estados Unidos. A taxa de crescimento da produção de soja no Brasil é o triplo da taxa global. Este aumento de produção é devido principalmente à demanda Europeia por fontes de alimentação animal. Cerca de 70% das exportações de soja brasileira têm esse fim, além do crescente consumo de mercados emergentes como China e Índia.

Segundo Sattin (1995), os cultivos de soja e milho representavam 30% do mercado mundial de herbicidas naquele ano. Em 2010 a produção de soja, milho e trigo representou 55% do uso de pesticidas no país (RODA, 2010). No ano de 2012, o uso de inseticidas chegou a 38% do mercado de pesticidas, seguido dos herbicidas 32% e fungicidas 25% (Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola - SINDAG, 2012).

4.7 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS PESTICIDAS

A persistência, a tendência à movimentação e estabilidade dos pesticidas no meio ambiente é dependente da matriz ambiental na qual eles se encontram. Por sua vez, propriedades físicas e químicas dos pesticidas (Tabela 4), como solubilidade, pressão de vapor e coeficiente de partição octanol-água conferem maior ou menor grau de interação com estas matrizes.

Tabela 4 – Propriedades físicas e químicas de alguns pesticidas.

Composto	Peso Molecular	Pressão de Vapor (Pa)	Solubilidade em água (g m ⁻³)	logK _{ow}	Meia-vida ar (dias)	Meia-vida água (dias)	Meia-vida solos (dias)	Meia-vida sedimentos (dias)	Meia-vida biótica (dias)	IDA, DDR ^a (mg por dia)
2,4 D	221	0,5	900	2,7	15	25	10	50	10	7 x 10 ⁻¹
Abamectina	>500	1 x 10 ⁻⁷	7 x 10 ⁻³	≈4	1	5	30	20	0,2	≈1 x 10 ²
Acefato	183,2	2,3 x 10 ⁻⁴	7,9 x 10 ⁻¹	-1,9	<1	<1	6	<1	6	3,5 x 10 ⁻¹
Carbendazim	191,2	1 x 10 ⁻⁶	15	1,5	100	60	150	70	50	2,1 ^b
CuOH ₂	63,54	0	2,9 x 10 ⁵	2	1 x 10 ²⁵	1 x 10 ²⁵	1 x 10 ²⁵	1 x 10 ²⁵	1 x 10 ²⁵	0,2
Carbaril	201,2	2 x 10 ⁻⁴	120	2,3	0,5	12	10	30	22	4
Clorpirifós	350,6	2,5 x 10 ⁻³	1,5	4,9	0,3	10	170	90	15	0,2
Diazinon	304,3	1,2 x 10 ⁻²	40	3,8	0,5	150	190	120	5	6,3 x 10 ⁻³
Dicofol	370,5	1 x 10 ⁻⁶	8 x 10 ⁻¹	4,3	0,01	70	60	150	700	1,4 x 10 ⁻¹
Dimetoato	229,3	1,1 x 10 ⁻³	3 x 10 ⁴	0,75	0,01	200	70	90	3	1,4
Glifosato	169,1	3 x 10 ⁻⁵	1,2 x 10 ⁴	-3	0,01	60	40	65	60	1,4 x 10 ²
Mercaptotion	330,4	1 x 10 ⁻³	150	2,9	0,3	50	20	40	10	2,1 x 10 ¹
Mancozeb (ETU) ^c	266,3	1 x 10 ⁻¹²	6	<1	5	2	7	7	7	2,1 x 10 ⁻¹
Mirex	545,5	2,5 x 10 ⁻⁴	3 x 10 ⁻³	6,5	0,2	5	3 x 10 ³	5 x 10 ³	1 x 10 ³	-
Zineb(ETU) ^d	265	1 x 10 ⁻⁷	10	1,78	5	16	16	16	16	1,4 x 10 ⁻¹
Ziram	≈270	1 x 10 ⁻⁷	6,5	<1	5	5	5	5	1,4	1,4

^aIngestão Diária Aceitável, Dose Diária de Referência para uma pessoa de 70 Kg.

^bCodex Alimentarius, Food and Agriculture Organization (FAO).

^cMancozeb decompõe rapidamente a etileno-tio-uréia (ETU).

^dZineb decompõe rapidamente a etileno-tio-uréia (ETU).

Fonte: Adaptado de ARES, 2004.

Nos solos, o destino do pesticida é determinado pela taxa com que ele é adsorvido em suas partículas ou dissolvido na sua solução. A solubilidade em água é fator determinante para uma maior movimentação, como no caso das Triazinas Simazina, Atrazina e Cianazina. Suas solubilidades em água são respectivamente 5, 30 e 150 mg/L. Portanto, a primeira é menos móvel no solo que a última (SOLOMON *et al.*, 2010).

Há exceções para esta regra como o Glifosato e Paraquat que, apesar da alta solubilidade em água, por possuírem cátions carregados ligam-se fortemente às partículas de argila e matéria orgânica do solo. Desta forma, solos mais argilosos e ricos em matéria-orgânica tendem a adsorver mais os pesticidas. As diferentes propriedades dos solos podem alterar significativamente o comportamento dos pesticidas em função de sua capacidade de troca de cátion e área de superfície. A maior ou menor adsorção também é afetada pelo pH, umidade e temperatura dos solos (SOLOMON *et al.*, 2010).

Em ambientes aquáticos, as principais propriedades físicas e químicas que afetam o destino dos pesticidas são solubilidade em água, volatilidade, estabilidade à hidrólise e foto decomposição. A hidrólise de inseticidas Organofosforados e Carbamatos é altamente influenciada pelo pH. Estes pesticidas são estáveis em pHs baixos (5-7) e rapidamente hidrolisados em pHs altos (7-10). O oposto ocorre com as Triazinas, estáveis em ambientes com pH superior a 7.

Uma propriedade que merece destaque é o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). Trata-se da razão da solubilidade do praguicida em água e em um material lipídico, no caso o octanol. Este parâmetro indica a lipossolubilidade dos pesticidas, sendo um importante indicador de bioacumulação. Pesticidas com alto K_{ow} apresentam tendência à bioacumulação.

4.8 REGISTRO DE PESTICIDAS NO BRASIL, AVALIAÇÕES TOXICOLÓGICAS, AMBIENTAIS E AGRONÔMICAS

Conforme o Decreto 4074 de 4 de janeiro de 2002 que regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, o registro de pesticidas no Brasil é realizado simultaneamente em três ministérios (Figura 2):

- Ministério da Saúde (MS) através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA;

- Ministério do Meio Ambiente (MMA) através do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis - IBAMA;

- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), através da Coordenação Geral de Agrotóxicos e Afins.

Após realizar avaliação agronômica obtendo resultado positivo, e recebimento das avaliações toxicológica e ambiental aprovadas pela ANVISA e IBAMA, o MAPA emite o registro do produto (Figura 2). Este modelo de registro é muito criticado pela indústria de defensivos agrícolas como responsável por atrasar a entrada de novos produtos com melhores tecnologias e amigáveis ao meio ambiente no mercado (OLIVEIRA, 2011).

Segundo os representantes desta indústria, em países como os Estados Unidos, o registro é realizado por um único órgão (*Environmental Protection Agency – EPA*), o que facilita a introdução de novos produtos com caráter menos nocivo ao homem e meio ambiente e com alta eficiência no combate às pragas. Há casos similares, em outros países desenvolvidos, de sistemas de registro harmonizado em mais de um ministério como na Alemanha. Porém, há técnicos analistas suficientes e procedimentos muito menos burocráticos neste país (OLIVEIRA, 2011).

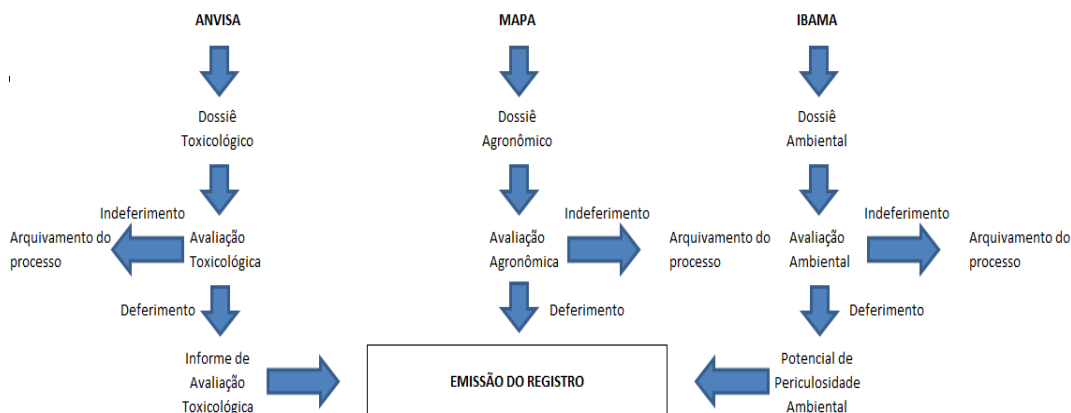


Figura 2 - Sistema de registro de agrotóxicos no Brasil.
Fonte: Adaptado de Oliveira, 2011.

Cada ministério no âmbito de sua competência toxicológica, ambiental ou agrônômica, exige que sejam apresentados relatórios técnicos com as seguintes informações:

I - MAPA

Testes e informações sobre a eficiência e a praticabilidade do produto na(s) finalidade(s) de uso proposta(s); testes e informações referentes à sua compatibilidade com outros produtos; informações sobre o desenvolvimento de resistência ao produto; relatório de estudos de resíduos, intervalo de segurança e, quando for o caso, limite dos resíduos estranhos; método analítico e sua sensibilidade para determinação de resíduos do agrotóxico; resultado das análises quantitativas efetuadas indicando a persistência dos resíduos em vegetais, animais, na água, no solo e no ar, informações relativas à bioacumulação, persistência e mobilidade; outros dados, informações ou documentos exigidos em normas complementares.

II - Ministério da Saúde (ANVISA)

Relatório de estudos de propriedades físico-químicas; relatório de estudos de resíduos, intervalo de Segurança e, quando for o caso, limite dos resíduos estranhos; método analítico e sua sensibilidade para determinação de resíduos de agrotóxico; resultado das análises quantitativas efetuadas indicando a persistência dos resíduos em vegetais, animais, na água, no solo e no ar; intervalo de reentrada de pessoas nas áreas tratadas; estudos biológicos envolvendo aspectos bioquímicos e toxicológicos agudos e crônicos; antídoto ou tratamento disponível no País, para os casos de intoxicação humana; testes e informações referentes a sua compatibilidade com outros produtos; Informações relativas à bioacumulação, persistência e mobilidade; outros dados, informações ou documentos exigidos em normas complementares.

III - Ministério do Meio Ambiente - MMA (IBAMA)

Relatório de estudos de propriedades físico-químicas;

Relatório de estudos de dados relativos à toxicidade para microorganismos, micro crustáceos, peixes, algas, organismos de solo, aves, plantas e insetos não-alvo; relatório de estudos de dados relativos à bioacumulação, persistência e mobilidade; relatório de estudos de dados relativos à toxicidade para animais superiores; relatório de estudos de dados relativos ao potencial mutagênico, embriofetotóxico e carcinogênico em animais; método analítico e sua sensibilidade para determinação de resíduos de agrotóxico; resultado das análises quantitativas efetuadas indicando a persistência dos resíduos em vegetais, animais, na água, no solo e no ar; testes e informações referentes a sua compatibilidade com outros produtos; (Decreto 4.074/2002); outros dados, informações ou documentos exigidos em normas complementares.

4.9 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS.

A CLAE ou HPLC assumiu grande importância analítica, inclusive em matrizes ambientais, por permitir a detecção em níveis de traço de compostos não suficientemente voláteis para serem analisados por cromatografia a gás. Esta técnica utiliza pressões elevadas para forçar a passagem de solventes (Fase Móvel) através de partículas muito finas com propriedades de separação (Fase Estacionária) com alta resolução (CIOLA, 1998; HARRIS,2003, SKOOG, 2009).

Esta técnica trabalha com dois sistemas, fase normal e fase reversa. Na cromatografia de fase normal é utilizada uma Fase Estacionária (FE) polar e um solvente Fase Móvel (FM) menos polar. A cromatografia de fase reversa por sua vez, utiliza FE apolar ou pouco polar e um solvente mais polar. Esta técnica é a mais utilizada (CIOLA, 1998; HARRIS,2003, SKOOG, 2009).

Baseado neste conceito é possível alterar a polaridade de uma fase móvel durante a análise por alteração do gradiente de fases distintas. Este recurso é chamado de Eluição por gradiente. Ele é utilizado quando há eluição diferenciada das moléculas de uma amostra em função de sua maior afinidade com uma das fases. A otimização da separação cromatográfica pelo uso de gradiente é demonstrada na Figura 3. O sistema que utiliza um único solvente durante toda a análise é chamado Eluição Isocrática (CIOLA, 1998; HARRIS, 2003, SKOOG, 2009).

A configuração básica de um sistema CLAE é composta de: um sistema de distribuição de solvente, uma válvula de injeção de amostra, uma coluna de alta pressão, um detetor e um sistema de aquisição de dados (computador com programa analítico).

Normalmente, as partículas de sílica dos suportes são esféricas e apresentam uma área superficial de centenas de metros quadrados por grama. Porém, mais recentemente, para redução de tempo de análise, têm sido utilizadas colunas de sílica com estrutura monolítica, com aproximadamente 80% de volume vazio permitindo maiores vazões com a mesma pressão aplicada às colunas de sílica esférica.

As análises em HPLC com colunas quimicamente ligadas são limitadas a faixa de pH de 2 a 8, em função da estabilidade da ligação siloxano (Si-O-SiR). A fase estacionária de octadecil (C18) é a mais utilizada em função de sua capacidade de interação com um grande número de moléculas (CIOLA, 1998; HARRIS, 2003, SKOOG, 2009).

A espectrometria de massas foi inicialmente utilizada para análise de isótopos no espectrógrafo de massa de Francis W. Aston em 1919. Seu experimento foi capaz de separar íons com até 1% de diferença em suas massas e registrá-los em uma placa fotográfica. Esta experiência permitiu a Aston identificar 212 dos 281 isótopos naturais e lhe rendeu o Prêmio Nobel de Química em 1922 (HARRIS, 2003).

Posteriormente, estruturas de moléculas orgânicas também passaram a ser determinadas por esta técnica. Para se obter o espectro de massas dessas moléculas, elas são ionizadas e os íons obtidos são acelerados por um campo elétrico e separados de acordo com a razão entre sua massa e carga (m/z). Se todas as cargas forem +1, m/z é numericamente igual à massa nominal da molécula. Um campo magnético é utilizado para selecionar os valores de m/z que deixarão a fonte de íons e atingirão o detector. Como os íons formados mais leves são defletidos com mais intensidade, eles atingem primeiramente o detector. O oposto ocorre com os íons formados mais pesados. A Figura 5 mostra esta ordem de detecção dos íons formados que define a sequência das barras do espectro de massas para os derivados da Desetilatrizona, produto de degradação do herbicida Atrazina (HARRIS, 2003).

Atualmente a técnica de Cromatografia Líquida acoplada a detector de Massas (LC/MS) assumiu o papel principal na análise de resíduos de defensivos agrícolas, e seus produtos de degradação, superando as técnicas de Cromatografia Gasosa acoplada a detector de Massas (GC/MS),

especialmente para as moléculas polares ou termicamente degradáveis (CIOLA, 1998; HARRIS,2003, SKOOG, 2009).

A técnica de LC/MS alcança os limites de detecção necessários para o monitoramento de defensivos, na faixa de partes por trilhão, por não imprimir grandes alterações da polaridade do solvente (água) e temperatura nas amostras ambientais. Usualmente, a técnica de LC com detector DAD (Detector de Arranjo de Diodos) cobre uma grande faixa de moléculas de defensivos sendo amplamente utilizada atualmente. Porém, não alcança os níveis de sensibilidade oferecidos pela LC/MS, níveis de traço dos poluentes investigados (CIOLA, 1998; HARRIS,2003, SKOOG, 2009).

Entretanto, o acoplamento do espectrômetro de massas ao cromatógrafo líquido não é tão simples como no caso da LC/DAD. A transferência do analito da fase líquida para uma fase gasosa de alto vácuo é a maior dificuldade a ser superada. Atualmente, as técnicas de interfaces de transferência se dividem em duas linhas principais: técnicas de nebulização e técnicas de enriquecimento de analito.

A primeira técnica utiliza a nebulização do eluente aplicando temperatura, pressão, campo elétrico ou a combinação destes recursos na ponta do eletro spray. A segunda utiliza separadores de partículas para separar o solvente do analito ou, evaporações subsequentes em diferentes regiões de vácuo (CIOLA, 1998; HARRIS,2003, SKOOG, 2009).

Em razão das vantagens citadas, maior sensibilidade e não degradação por temperatura, a técnica LC-TSP-MS é a mais amplamente utilizada para análises de defensivos em amostras ambientais analisadas por cromatografia em fase reversa e tampão volátil por dispensar processos de derivatização e preparação de amostras como os usados para GC/MS e LC/DAD (BARCELLO et al., 1996). Sendo, inclusive, método validado pela agência ambiental americana EPA (*Environmental Protection Agency*) para análise de diversos defensivos agrícolas. Um recurso adicional, que melhora a sensibilidade deste método, é a colisão dos íons selecionados com um gás inerte produzindo fragmentos conhecidos destes íons, os chamados íons filho. Este recurso é conhecido como LC-MS-MS.

Um exemplo do uso desta técnica são os produtos destas colisões com a molécula de desetilatrizona, metabólito da atrizona, herbicida do grupo

triazina utilizado na cultura do milho. A colisão do gás inerte com este metabólito forma os derivados hidroxí, metoxi, hidrogenados e desalquilados destes compostos, facilitando sua identificação. O metabólito desetilatrizona, gerado por fotodegradação da atrizona, forma os derivados identificáveis: H-desetilatrizona, metoxi-desetilatrizona, hidroxí-desetilatrizona, confirmando a presença do herbicida (BARCELLO et al., 1996).

A técnica utilizada neste estudo é a de *Eletro spray* ou *Ion spray*. Que consiste do uso de um evaporador de solvente assistido de um filamento, gerando íons positivos ou negativos. Na ionização por *Eletro spray* os íons presentes no eluente são desorvidos da gota carregada quando sua energia de repulsão é maior que a energia de evaporação.

Segundo Barcello *et al.* (1996), esta técnica permite que vários processos de ionização ocorram no eluente, porém, com fragmentação suave, aumentando a sensibilidade da análise. Os espectros obtidos são semelhantes, em sensibilidade, aos obtidos por ionização química (CI) com amônia em GC/MS. Porém, sem os efeitos indesejados da degradação térmica desta técnica.

As diferenças de temperatura entre o LC-TSP-MS e GC/MS são significativas. Na primeira técnica a temperatura necessária atingida é somente a suficiente para evaporar o tampão volátil, utilizado como fase móvel e solvente das amostras. Já em GC/MS, as temperaturas necessárias são mais altas, pois devem volatilizar, além do solvente das amostras, o analito ou seu derivado volátil (CIOLA, 1998; HARRIS, 2003, SKOOG, 2009).

5 METODOLOGIA

5.1 ÁREA DE ESTUDO

A bacia hidrográfica do Piquiri faz parte da bacia hidrográfica do Paraná, uma das 12 bacias conforme divisão nacional prevista na Resolução CNRH n° 32/2003. Esta bacia é a terceira maior em área física do estado do Paraná com uma área total de 24.721 km². O Rio Piquiri atravessa toda sua extensão no sentido sudeste - centro-oeste (Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA).

A região Hidrográfica do Paraná concentra 32% da população nacional e o maior desenvolvimento econômico do país. Esta região possui grandes concentrações urbanas e atividades industriais e agrícolas (PANORAMA DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS NO BRASIL, 2005).

A bacia hidrográfica do Rio Piquiri está integralmente localizada no estado do Paraná (Figura 5) com as coordenadas 23°38' e 25°19' de latitude sul e 51°37' e 54°07' de longitude oeste formando seu quadrilátero. A nascente do rio Piquiri fica na Serra do São João entre os municípios de Turvo e Guarapuava. Sua altitude inicial é de 1.040 metros chegando a 220 metros em sua foz, na margem do rio Paraná. Da nascente à foz, na divisa dos municípios de Altônia e Terra Rocha, o rio Piquiri percorre 660 km (Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA).

Até a divisa dos municípios de Laranjal e Marquinho, o rio Piquiri tem o trajeto no sentido leste-oeste. A partir deste ponto seu sentido é sudeste-noroeste até a foz. Seus principais contribuintes de montante para jusante, pela margem esquerda são os rios do Cobre, Bandeira, Cascudo, Feio, São Francisco, Tourinho, Melissa, Jesuítas, Verde, Encanto e Azul. Pela margem direita os contribuintes são os rios Cantu, Sapucaí, Goio-Bang, Goi-erê, Jangada e Xambré (Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA).

Os seguintes municípios são total ou parcialmente banhados pelo principal curso de água desta bacia: Guarapuava, Turvo, Campina do Simão,

Goioxim, Santa Maria do Oeste, Marquinho, Palmital, Laranjal, Nova Laranjeiras, Diamante do Sul, Altamira do Paraná, Guaraniaçu, Campo Bonito, Campina da Lagoa, Braganey, Anahy, Iguatu, Corbélia, Ubiratã, Nova Aurora, Quarto Centenário, Goioerê, Mariluz, Alto Piquiri, Formosa do Oeste, Brasilândia do Sul, Assis Chateaubriand, Palotina, Iporã, Francisco Alves, Terra Rocha e Altônia (Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA).

Conforme Portaria Surhema 17/1991, em função do uso para abastecimento, os seguintes cursos d'água da bacia do Piquiri estão enquadrados à classe 1: Arroio Barbosa e Arroio sem denominação, mananciais de abastecimento do município de Alto Piquiri. O Rio Novaes é manancial de abastecimento dos municípios de Braganey e Bragantina. O Rio Campo Bonito é manancial de abastecimento do município de Campo Bonito. O Córrego Uritai é manancial de abastecimento de Cruzeiro do Oeste. O Rio Fivela é manancial de abastecimento do município de Guaraniaçu. Já o Rio Palmitalzinho é manancial de abastecimento do município de Palmital.



Figura 5 – Localização da Bacia do Piquiri.
 Fonte: Adaptado de INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ.

A área de estudo e as demais etapas desenvolvidas nesta pesquisa estão resumidas no fluxograma (Figura 6).

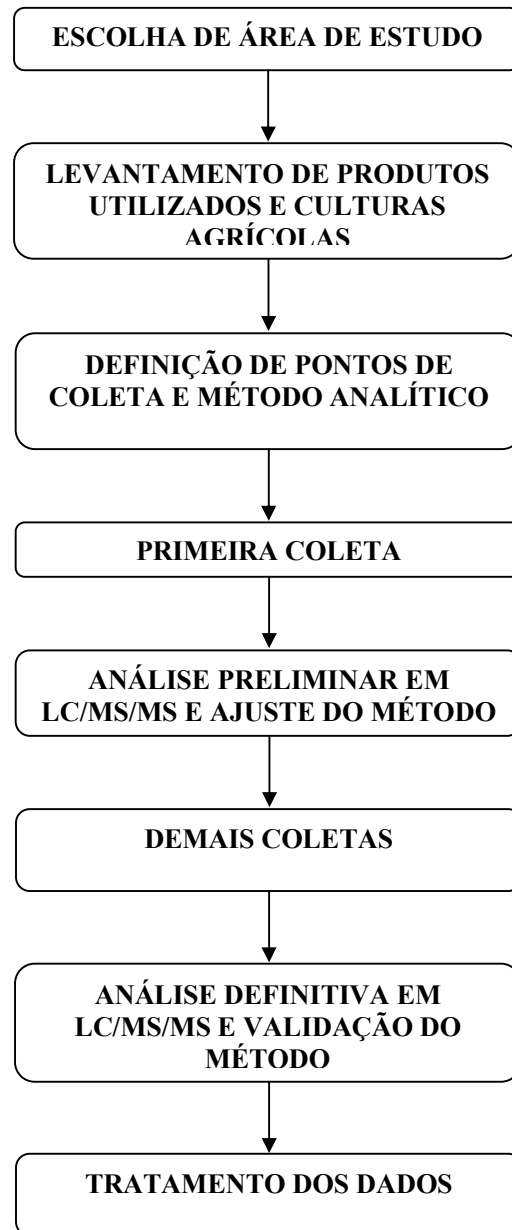


Figura 6 – Fluxograma das etapas realizadas na dissertação.

Foram analisados qualitativamente todos os pesticidas relacionados na Tabela 5. Os pesticidas com resultado positivo para a análise qualitativa foram quantificados por padronização externa com curva específica por molécula.

Tabela 5 – Pesticidas analisados no estudo

PESTICIDAS ANALISADOS		
abamectina	dimetoato	mevinfós
alacloro	disulfoton	oxamil
aldicarbe	Diuron	pirimicarbe
aldicarbessulfona	epoxiconazol	pirimifós etílico
aletrina	Etiona	pirimifós metílico
ametrina	Fentoato	piriproxifem
atrazina	Fipronil	procloraz
azinfós etílico	fluazifop- <i>p</i> -butílico	profenofós
azinfós metílico	flufenoxurom	promecarbe
azoxistrobina	fluometuron	prometrina
bifentrina	Flutriafol	propanil
carbaril	Forato	propargito
carbendazina	Fosalona	propiconazol
carbofurano	Fosfolan	propoxur
carbosulfano	Fosmete	simazina
ciflutrina	hexaconazol	tebuconazol
cinoxamil	hexazinona	terbufós
cipermetrinas	hexitiazoxi	tiabendazol
ciproconazol	Imazalil	tiacloprido
ciprodinil	imidacloprido	tiametoxan
clofentezina	indoxacarbe	tiofanato metílico
clomazona	lambda-cialotrina	tolclofós metílico
clorfenvinfós	Linuron	tolifluanida
clorpirifós etílico	lufenuron	triadimefom
clorpirifós metílico	malationa	triazofós
cresoxim metílico	metalaxil metílico	triclorfon
deltametrina	metidationa	trifloxistrobina
diazinona	metiocarbe	triflumizol
diclorvós	metolacloro	vamidotiona
difenoconazol	metsulfurom metílico	

5.2 COLETAS DE AMOSTRAS

As coletas foram realizadas entre 04 de setembro e 03 de dezembro de 2012, em 4 pontos ao longo do rio Piquiri. O período das coletas esteve compreendido entre o preparo para o plantio da safra de verão de soja e milho e o fim da colheita do trigo na região (Figuras 7 e 8).

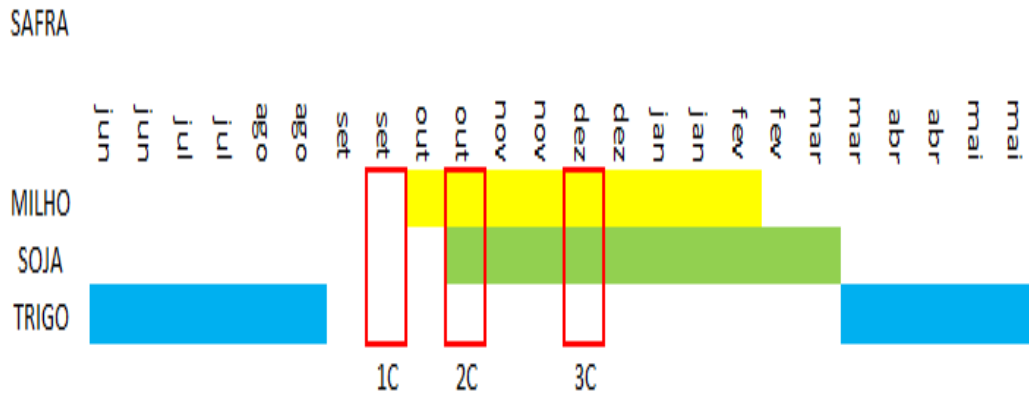


Figura 7 – Coletas de amostras de água no Rio Piquiri e a Safra de Verão.
Fonte: Adaptado de SEAB.

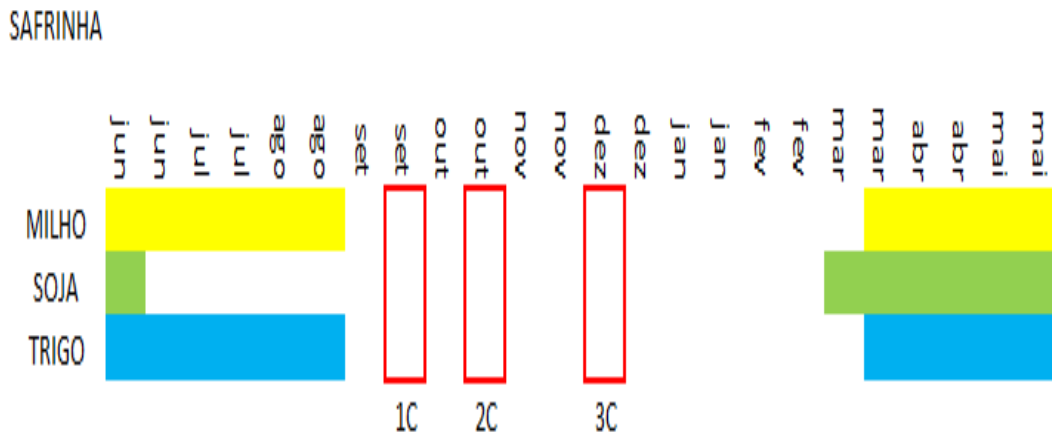


Figura 8 – Coletas de amostras de água no Rio Piquiri e a Safrinha.
Fonte: Adaptado de SEAB.

Para a coleta das amostras de água foi utilizado garrafa de Van Dorn a 1,5 metros de profundidade em cinco sub-pontos equidistantes em aproximadamente 2 metros. Em cada sub-ponto foi coletado 1 litro de água em garrafa de vidro âmbar, perfazendo um total de 5 litros que foram homogeneizados (EMBRAPA 2006).

Para a coleta das amostras de sedimento foi utilizada a draga de Petersen modificada. As coletas foram realizadas em três sub-pontos com profundidade entre 1 e 3 metros. Em cada sub-ponto foram coletados aproximadamente 400 gramas de sedimento, perfazendo um total de 1,2 quilogramas que foi homogeneizado (EMBRAPA 2006).

As amostras de água e sedimento foram coletadas e conservadas a 4° C em caixas térmicas e, posteriormente foram congeladas e armazenadas em freezer até o momento da extração. Ambas foram coletadas em pontos próximos à margem buscando evitar a ação da força hidráulica conforme recomendado por EMBRAPA 2006. O conceito de combinação de amostras simples e a limpeza dos frascos também seguiu essa publicação.

A Tabela 6 relaciona os pontos e suas respectivas coordenadas geográficas, e a Figura 9 indica os pontos de coleta no mapa da bacia hidrográfica do Piquiri.

Tabela 6. Localização dos pontos amostrados no Rio Piquiri

Referência	Ponto de Coleta	Coordenadas
P1 Ub	Ubiratã	24°33'30" S 53°07'45" O
P2 AC	Assis Chateaubriand	24°14'42" S 53°32'24" O
P3 Pa	Palotina	24°11'24" S 53°51'15" O
P4 FA	Francisco Alves	24°07'00" S 53°98'00" O



Figura 9 – Pontos de coleta no rio Piquiri.
Fonte: Adaptado de INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ.

5.3 INSTRUMENTAÇÃO E MATERIAIS UTILIZADOS

As análises de pesticidas foram realizadas em 1 litro de amostra de água filtrado em membrana de 13 cm de diâmetro e 0,22 µm de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno) e posteriormente extraídas em funil de separação de 1 litro em três etapas: com uma solução de diclorometano:hexano 50:50 (duas vezes) e com diclorometano (uma vez). Os extratos foram concentrados à temperatura ambiente para 2 mL, ressuspensos em solução de metanol:água com 5 mmol de acetato de amônio e transferidos para um vial de 2 mL. O fator de concentração para as amostras de água foi de 500, segundo método aplicado no Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005*).

Para as análises de pesticidas nas amostras de sedimento, 10 gramas de sedimento seco em estufa a 40° C foram misturados com igual quantidade de sulfato de sódio anidro, a mistura foi macerada e eluída com 100 mL de solução Acetona:Hexano 50:50. Uma alíquota de 50 mL do extrato foram concentrados à temperatura ambiente para 2 mL, ressuspensos em solução de metanol:água com 5 mmol de acetato de amônio e transferidos para um vial de 2 mL (NBR 13408, 1995).

Os extratos de sedimento e água foram analisados em um sistema de CLAE-EM/EM empregando cromatógrafo líquido de alta eficiência, Agilent 1100 Series (Agilent Technologies, Waldbronn, AL), equipado com bomba quaternária e amostrador automático com capacidade para 100 frascos de injeção, acoplado a espectrômetro de massas triploquadrupolar API 4000, Applied Biosystems/MDS Sciex (Sciex, Toronto, CA), com fonte de ionização Turbo VTM operado no modo de ionização TurbolonSpray® (“electrospray” - ESI). A aquisição e tratamento dos dados foram realizados com o software Analyst® versão 1.4.2., no Laboratório de Agroquímica do Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR.

A eluição cromatográfica foi realizada em coluna Eclipse XDB-C18, 5µm, 150,0 x 4,6 mm, sob temperatura de 30 °C, fluxo de 0,5 mL. O seguinte gradiente de eluição foi empregado: inicialmente eluição isocrática por 1,5 min

com 70% (v/v) da fase A (solução 90/10 de Água/Metanol v/v contendo 5,0 mmol/L de Acetato de Amônio) e 30% B (solução 95/5 de Metanol/Água v/v contendo 5,0 mmol/L de Acetato de Amônio), rampa linear para 100% da fase B em 2 min e permanecendo nesta composição por mais 6 min, depois retornando a condição inicial em 0,2 min e permanecendo nesta condição por mais 4 min, totalizando o tempo de análise de 12 min, o volume de injeção foi de 40 uL.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 RESULTADOS DOS PRINCÍPIOS ATIVOS ENCONTRADOS NA REGIÃO

Baseado nos dados de comercialização de pesticidas no período de 01/03/2012 a 01/01/2013 fornecidos pela Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR) foi possível levantar a quantidade disponível de cada Ingrediente Ativo (IA) na região do estudo (Tabela 7). A partir dos volumes comercializados, foi usada a concentração nominal de cada marca comercial por ingrediente ativo específico. Desta forma, foi possível obter a quantidade em massa dos ingredientes ativos empregados na região do estudo (próxima ao Rio Piquiri) e verificar sua possível presença nos resultados positivos obtidos na água e sedimento.

Tabela 7 – Levantamento das quantidades de Ingrediente Ativo (IA) para a Clomazona no ponto de coleta 1.

data	local	cultura	marca	quantidade L	quantidade de IA Kg
			comercial		
16/03/2012	Ubiratã	Fumo	GAMIT 360 CS	2	0,72
09/04/2012	Ubiratã	Fumo	GAMIT 360 CS	2	0,72
17/05/2012	Ubiratã	Fumo	GAMIT 360 CS	2	0,72
01/11/2012	Anahy	Mandioca	GAMIT	1	0,5
17/11/2012	Ubiratã	Soja	GAMIT	1	0,5
12/12/2012	Ubiratã	Mandioca	GAMIT	1	0,5
28/12/2012	Anahy	Mandioca	GAMIT	1	0,5
			TOTAL	10	4,16

O mesmo levantamento foi realizado para todos os pesticidas com resultados positivos utilizando os dados do volume comercializado fornecidos pela ADAPAR. A Tabela 8 indica a quantidade disponível de cada IA dos pesticidas com resultados positivos para a região coberta por todos os pontos de coleta.

Tabela 8 – Quantidade de Ingrediente Ativo comercializada no período da coleta.

<u>INGREDIENTE ATIVO</u>	<u>QUANTIDADE Kg</u>
Ametrina	20,90
Atrazina	4.048,00
Azoxistrobina	1.053,50
Carbendazim	903,25
Clomazona	173,48
Metolaclo	24,15
Simazina	12,95

Há pelo menos 18 anos, é sabido que é prática consolidada do agricultor brasileiro não estocar quantidades significativas de pesticidas por longos períodos, principalmente, por questões relacionadas ao custo de produção e ao baixo nível da inflação nos últimos anos. Baseado nesta cultura de produção agrícola e nos volumes comercializados no período, provavelmente, a maior parte dos produtos adquiridos foi utilizada no fim das safras de inverno (fungicidas, principalmente para o trigo) e no início das safras de verão (herbicidas, principalmente para soja e milho), período das coletas.

Dos pesticidas avaliados, foram encontrados resultados positivos para sete deles nas amostras de água e cinco nas amostras de sedimento conforme demonstrado na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ encontrados nas amostras de água e em $\mu\text{g Kg}^{-1}$ nas amostras de sedimento.
ÁGUA

COLETA	PONTO	Ametrina	Atrazina	Azoxistrobina	Carbendazim	Clomazona	Metolacloro	Simazina
COLETA 1	P1	$1,58 \times 10^{-4}$	$3,68 \times 10^{-3}$	$0,567 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-1}$	$3,13 \times 10^{-4}$	$6,57 \times 10^{-4}$	ND
	P2	$3,84 \times 10^{-4}$	$2,36 \times 10^{-3}$	$5,42 \times 10^{-4}$	$9,03 \times 10^{-3}$	$2,54 \times 10^{-4}$	$7,77 \times 10^{-4}$	ND
	P3	$1,99 \times 10^{-4}$	$1,79 \times 10^{-3}$	$3,72 \times 10^{-4}$	$2,62 \times 10^{-2}$	$5,77 \times 10^{-4}$	$6,63 \times 10^{-4}$	ND
	P4	$2,77 \times 10^{-4}$	$2,27 \times 10^{-3}$	$5,04 \times 10^{-4}$	$6,01 \times 10^{-3}$	$2,43 \times 10^{-4}$	$8,61 \times 10^{-4}$	ND
COLETA 2	P1	ND*	$2,29 \times 10^{-2}$	$1,54 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,61 \times 10^{-4}$	ND	$1,91 \times 10^{-3}$
	P2	$4,66 \times 10^{-4}$	$30,2 \times 10^{-2}$	$2,16 \times 10^{-4}$	$3,42 \times 10^{-4}$	$2,11 \times 10^{-3}$	$5,87 \times 10^{-4}$	$1,96 \times 10^{-3}$
	P3	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-2}$	ND	$4,73 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-4}$	$3,26 \times 10^{-4}$
	P4	$1,89 \times 10^{-4}$	$7,47 \times 10^{-3}$	ND	$2,88 \times 10^{-4}$	$6,52 \times 10^{-4}$	ND	$1,24 \times 10^{-3}$
COLETA 3	P1	$1,31 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-2}$	$6,21 \times 10^{-4}$	$7,93 \times 10^{-4}$	ND*	$1,71 \times 10^{-4}$	$1,14 \times 10^{-3}$
	P2	$4,32 \times 10^{-4}$	$8,38 \times 10^{-3}$	$3,70 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,89 \times 10^{-4}$	$2,81 \times 10^{-4}$	ND*
	P3	$1,63 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$1,98 \times 10^{-4}$	$2,17 \times 10^{-4}$	$3,49 \times 10^{-4}$	ND
	P4	$2,10 \times 10^{-4}$	$7,17 \times 10^{-3}$	$2,07 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-3}$	$2,45 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{-4}$	ND*

SEDIMENTO

COLETA	PONTO	Ametrina	Atrazina	Azoxistrobina	Carbendazim	Metolacloro
COLETA 1	P1	ND	0,0507	ND*	0,0943	ND*
	P2	ND	0,0353	0,0215	0,226	ND
	P3	ND	0,0398	0,0648	0,101	ND*
	P4	ND	ND	0,0405	0,0457	ND
COLETA 2	P1	ND	0,0485	ND*	0,0473	ND*
	P2	0,0215	0,111	0,0514	0,0746	0,0200
	P3	0,138	0,0657	0,0215	0,0556	0,0200
	P4	0,0629	0,0397	ND*	0,0729	ND*
COLETA 3	P1	ND	ND	ND*	0,227	ND*
	P2	NC	NC	NC	NC	NC
	P3	ND	0,216	0,712	26,8	0,0238
	P4	ND	ND	ND*	0,0903	ND*

ND - Não Detectado.

ND* - Traço abaixo do menor ponto da curva de calibração.

NC - Não coletado, ponto de coleta inacessível.

No sedimento foram encontrados valores maiores que os das amostras de água sendo os resultados mais expressivos também para atrazina e carbendazim.

O carbendazim, em função de seu caráter mais lipofílico tem mais afinidade com a matéria orgânica presente no sedimento. Já a atrazina, que possui caráter mais hidrofílico, apresenta maior mobilidade na água. A presença de ambos em maiores quantidades no sedimento que a concentração obtida na água, reforça o aspecto do acumulo de poluição dos sedimentos.

A mobilidade na água para a atrazina é considerada alta conforme o índice de Goss. Porém, a incidência de chuvas na região no período das coletas foi relativamente baixa, conforme dados do Instituto Meteorológico SIMEPAR demonstrados nas Figuras 10, 11 e 12. Provavelmente, este período de chuvas moderadas favoreceu pouco o transporte da atrazina, aplicada nas plantações, para o Rio Piquiri. Segundo Mudhoo (2011), apenas de 0,1 a 3,0 % da carga de atrazina aplicada têm arraste para águas superficiais próximas às lavouras como destino.

Já o carbendazim apresenta baixa mobilidade na água, conforme o índice de Goss, sendo menos afetado pelos aspectos de precipitação.

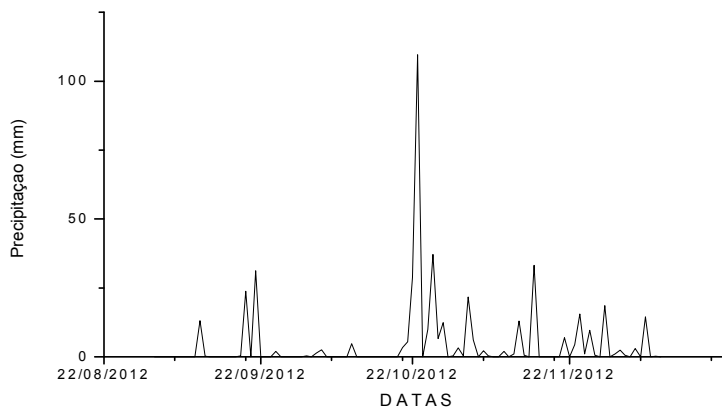


Figura 10 – Precipitação na região de Guarapuava no período das coletas.

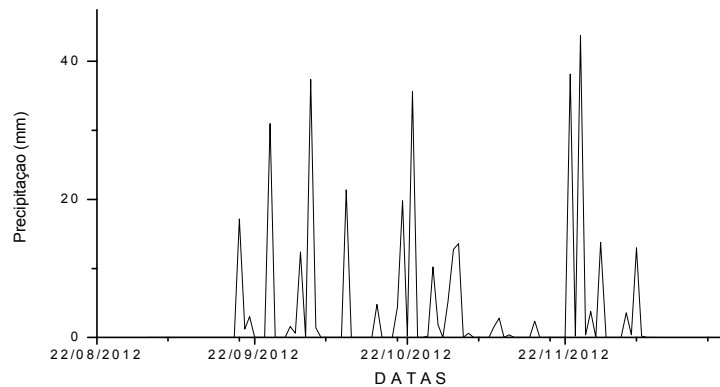


Figura 11 – Precipitação na região de Assis Chateaubriand no período das coletas.

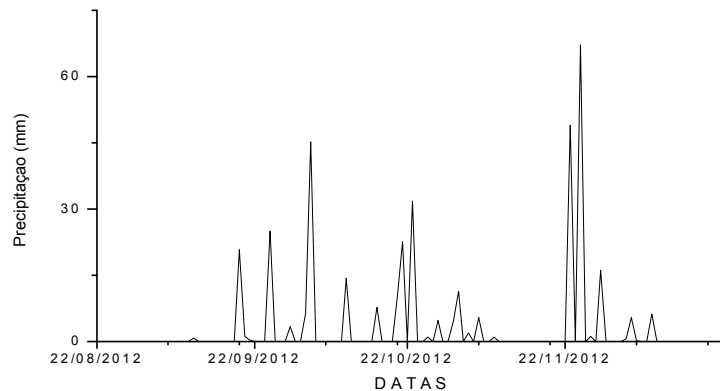


Figura 12 – Precipitação na região de Palotina no período das coletas.

A degradação da atrazina no solo se dá por uma grande variedade de microorganismos, mais especificamente cepas bacterianas como as *Pseudomonas*, *Agrobacterium radiobacter J14a* e *Nocardioides sp*, capazes de mineralizar este pesticida a dióxido de carbono (MUDHOO, 2011). Este processo consome a maior parte da atrazina residual, após a aplicação em campo. Alguns autores demonstram o significativo crescimento destes microorganismos em função da oferta de atrazina em amostras de solo (CHEYNS *et al.*, 2010; CHEYNS *et al.*, 2012). Esta degradação também pode estar relacionada à baixa concentração de atrazina obtida nas amostras de água.

De maneira geral, as cepas e comunidades microbianas no solo apresentam maior atividade de degradação para os pesticidas quando da aplicação contínua, que é uma prática recorrente nas monoculturas agrícolas (YU *et al.*, 2010). Testes realizados por Yu *et al.* (2010), indicam uma redução aproximada de dez vezes na meia-vida do carbendazim entre a primeira e a quarta aplicação no solo.

Cepas e comunidades microbianas que consomem os poluentes são selecionadas com o tempo em função da aplicação frequente dos mesmos pesticidas aumentando significativamente a capacidade de degradação. Além da degradação, a entrada de carbendazim no solo implica na disponibilidade de nutrientes no ambiente, considerando que esta molécula tem 23% de N e 56% de C (WANG *et al.*, 2009; YU *et al.*, 2010).

6.2 POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS

Conforme o critério de *screening* para avaliação do Potencial de contaminação de águas subterrâneas utilizado pela EPA e GUS (*Groundwater Ubiquity Score*), considerando as propriedades Físicas e Químicas dos poluentes com resultados positivos na região do estudo (Tabela10), todos são considerados de alto potencial contaminante.

Tabela 10 – Propriedades Físicas e Químicas para os pesticidas encontrados na região do estudo.

	S mg L ⁻¹	K _{oc} mg L ⁻¹	K _H mg L ⁻²	pK _a	pK _a (caráter)	log K _{ow}	DT50 _{solo} (dias)	DT50 _{água} (dias)	GUS
Ametrina	200	316	4,10x10 ⁻⁴	10,07	Ácido muito fraco	2,63	37	MP	0,46
Atrazina	35	100	1,50x10 ⁻⁴	1,70	Base muito fraca	2,7	29	2,6	3,3
Azoxistrobina	6,7	589	7,40x10 ⁻⁹	NA	NA	2,5	180,7	6,1	2,6
Carbendazim	8,0	234	3,60x10 ⁻³	4,2	Base Fraca	1,48	22	7,9	2,64
Clomazona	1102	300	4,20x10 ⁻³	NA	NA	2,54	42,5	MP	2,96
Metolacoloro	530	120	2,40x10 ⁻³	NA	NA	3,4	21	88	3,49
Simazina	5	130	5,60x10 ⁻⁵	1,62	Base muito fraca	2,3	90	96	2,0

NA – Não Aplicável

MP – Muito Persistente

Sendo S a solubilidade em água, K_{oc} o coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo, K_H a constante da lei de Henry, pK_a a constante de dissociação, K_{ow} o coeficiente de partição octanol-água, $DT50_{solo}$ a meia-vida do composto no solo e $DT50_{água}$ a meia-vida do composto na água.

Já na avaliação pelo método Goss, índice para águas superficiais, foram classificadas como Baixo Potencial de Transporte Associado ao Sedimento (BPTAS) a ametrina, atrazina, carbendazim e metolacoloro. Como Alto Potencial de Transporte Dissolvido em Água (APTDA), foram classificadas a ametrina, atrazina, azoxystrobina, clomazona e simazina.

6.3 VARIAÇÃO DOS RESULTADOS EM FUNÇÃO DAS COLETAS - HERBICIDAS

Dos principais cultivos da região, o milho e a soja ocuparam a maior área das plantações, seguidos pelo trigo que na época da primeira coleta está em período de fim da safra e colheita. Nesta época ocorre a aplicação de fungicidas e alguns inseticidas e o preparo e primeira fase das safras de verão de milho e soja.

O variação da concentração de atrazina nas amostras de água ao longo das coletas constam na Figura 13. Os mesmos padrões descritos para a Atrazina nas amostras de água são verificados para outro herbicida do grupo das triazinas, a Simazina (Figura 14).

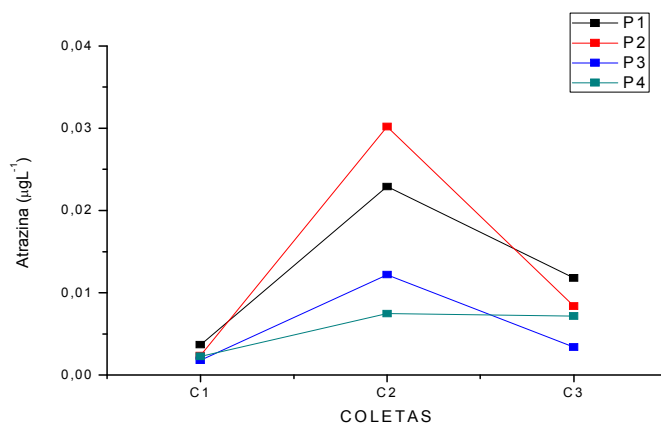


Figura 13 – Variação da concentração de atrazina nas amostras de água ao longo das coletas.

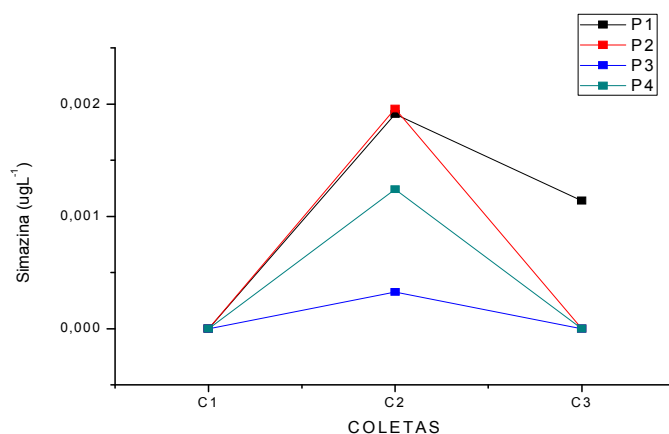


Figura 14 – Variação da concentração de simazina nas amostras de água ao longo das coletas.

O comportamento da atrazina no sedimento apresentou perfil similar ao apresentado na água. Este aspecto é reforçado pelos valores de K_{ow} para as triazinas, demonstrando sua maior afinidade com as frações polares dos compartimentos ambientais (Figura 15). A exceção ficou por conta do ponto 3 na coleta 3 que apresentou aumento da presença do herbicida, provavelmente pela afinidade deste herbicida com alguma fração do sedimento neste ponto de coleta.

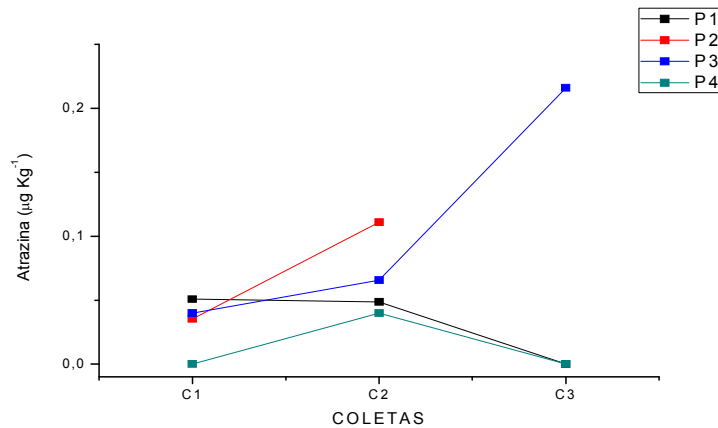


Figura 15 – Variação da concentração de atrazina nas amostras de sedimento ao longo das coletas.

A ametrina compõe o grupo das triazinas detectadas. Este composto também apresenta valores K_{ow} similares, porém, sua maior resistência à fotodegradação e boa estabilidade em águas de pH neutro, resultaram em um perfil diferente das demais triazinas (Figura 16). Para esta triazina específica, foram observados maiores concentrações, no sedimento, na coleta 2 (Figura 17). As concentrações de ametrina na amostra de água e sedimento no ponto 3 foram maiores, provavelmente, em função da maior densidade do cultivo de mandioca nesta região.

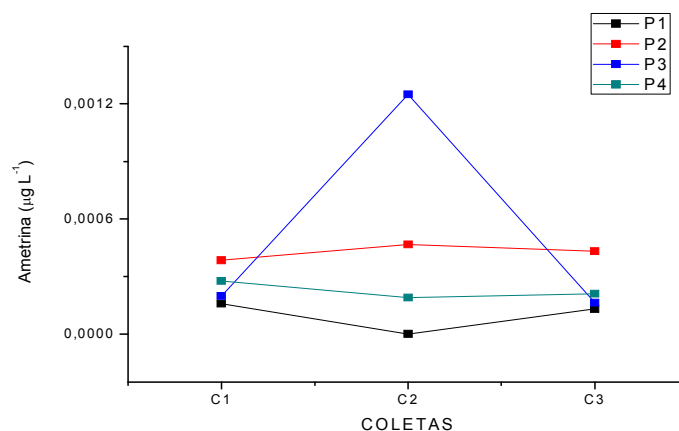


Figura 16 – Variação da concentração de ametrina nas amostras de água ao longo das coletas.

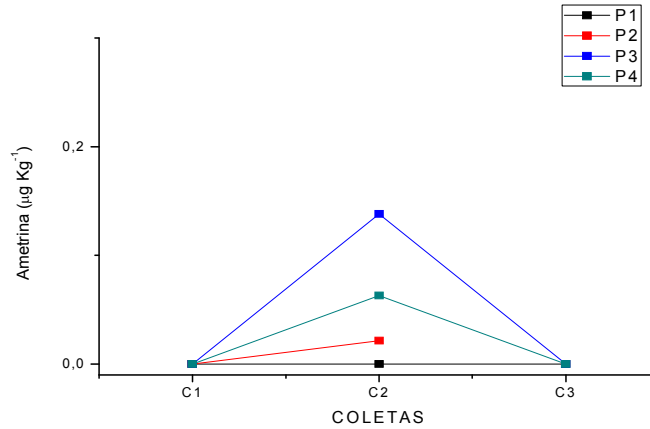


Figura 17 – Variação da concentração de ametrina nas amostras de sedimento ao longo das coletas.

Para a clomazona, herbicida utilizado principalmente para a cultura de soja, pode-se observar um padrão similar aos herbicidas utilizados na dessecação, à exceção do ponto 1 região com maior densidade de plantio de trigo e outras culturas (Figura 18). O padrão similar de decaimento pode ter sido favorecido pela alta solubilidade em água quando comparado a outros herbicidas como as triazinas e o Metolacoloro.

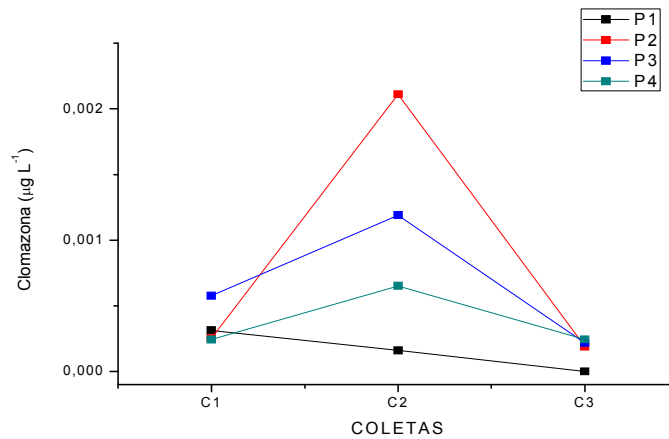


Figura 18 – Variação da concentração de Clomazona nas amostras de água ao longo das coletas.

Já o metolacoloro apresenta um padrão inverso aos demais herbicidas citados (Figura 19). Provavelmente, duas aplicações distintas deste produto

ocorreram no período das coletas na região, próximo das coletas 1 e 3, sendo a aplicação no período próximo a coleta 1 mais significativa. A sua solubilidade em água é maior que a das triazinas. Este fato pode ter contribuído para uma maior taxa de degradação quando comparado a esse grupo de herbicidas.

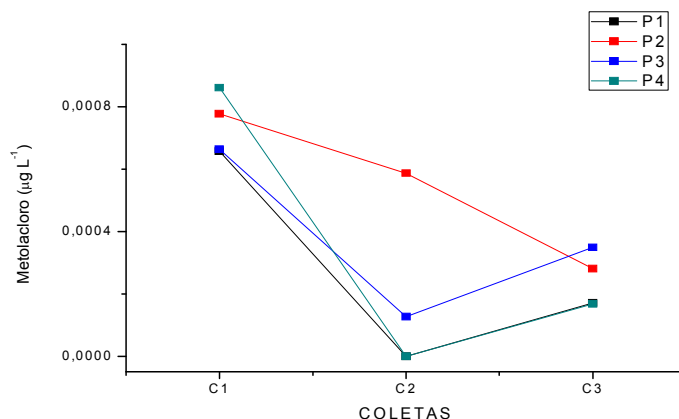


Figura 19 – Variação da concentração de metolacoloro nas amostras de água ao longo das coletas.

Apesar de o metolacoloro ter maior valor de K_{ow} , relativamente aos herbicidas presentes nas amostras, sua meia-vida é significativamente menor. Este aspecto, provavelmente, explica a ausência deste poluente no sedimento em quantidades significativas.

6.4 VARIAÇÃO DOS RESULTADOS EM FUNÇÃO DAS COLETAS – FUNGICIDAS

Os resultados encontrados na água para a azoxistrobina indicam duas prováveis aplicações (Figura 20). A primeira foi no fim do cultivo de trigo e a segunda no final de ciclo da cultura de soja. Considerando que o final de ciclo do milho precoce não foi contemplado durante o período de coletas, provavelmente, as aplicações detectadas na coleta 3 foram provenientes das aplicações na soja.

Os fungicidas do grupo das estrobilurinas, do qual a Azoxistrobina faz parte, têm sido amplamente utilizadas na região do estudo no combate à

ferrugem da soja, combinadas aos fungicidas de outros grupos como os triazóis.

Seu decaimento evidenciado na coleta 2, após aplicação no trigo, provavelmente, seja função de sua alta fótólise em valores de pH encontrados neste ambiente aquático (próximos de sete). Este decaimento é previsto para o período posterior à coleta 3, configurando um perfil de oscilação da concentração deste poluente na água. Provavelmente, o mesmo padrão não se repita para o sedimento primeiramente em função da alta fotólise e, em segundo lugar devido a seu relativamente baixo K_{ow} , não sendo observado o mesmo padrão de variação de concentração no sedimento (Figura 21) (PPDB, 2013).

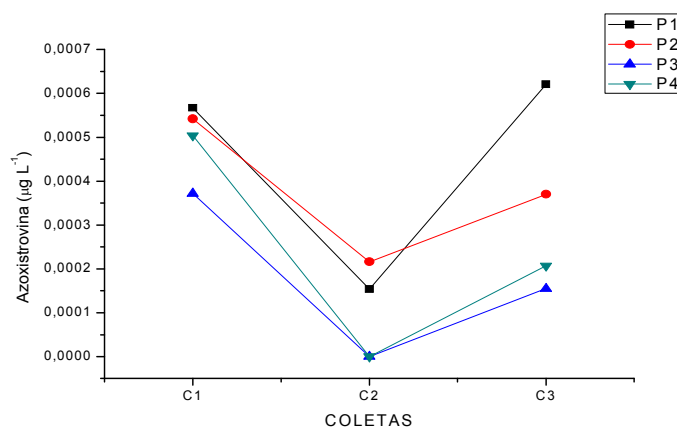


Figura 20 – Variação da concentração de azoxistrobina nas amostras de água ao longo das coletas.

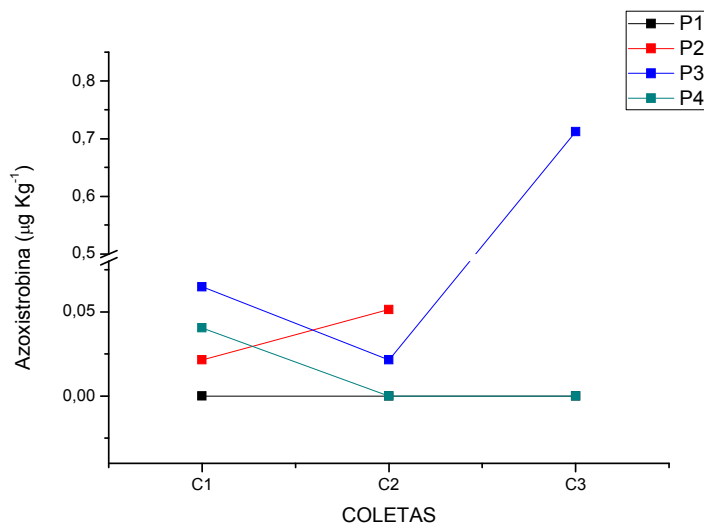


Figura 21 – Variação da concentração de azoxistrobina nas amostras de sedimento ao longo das coletas.

O carbendazim foi utilizado para os três cultivos principais da região, porém, em períodos diferentes. Para o trigo, o final do ciclo foi a época de aplicação, imediatamente anterior à coleta 1. Provavelmente, os altos valores encontrados na água sejam em função desta aplicação. Na coleta 2, o significativo decaimento deste poluente pode ser atribuído primeiramente ao baixo K_{ow} e em segundo lugar a sua curta meia vida na fase aquosa (Figura 22). Em contraponto a estas características, o carbendazim é considerado estável em relação à suas fotólise e hidrólise aquosas, sendo resistente à degradação em ambientes com pH entre 5 e 7 (PPDB, 2013).

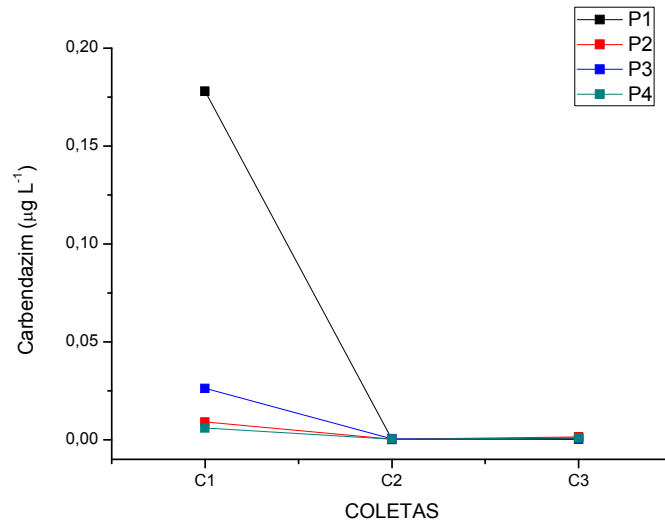


Figura 22 – Variação da concentração de carbendazim em amostras de água ao longo das coletas.

O aumento deste poluente no sedimento na coleta 3, provavelmente, seja em função da acumulação das aplicações do carbendazim em lavouras precoces, uma vez que a aplicação na soja se dá do meio para o final do ciclo (Figura 23).

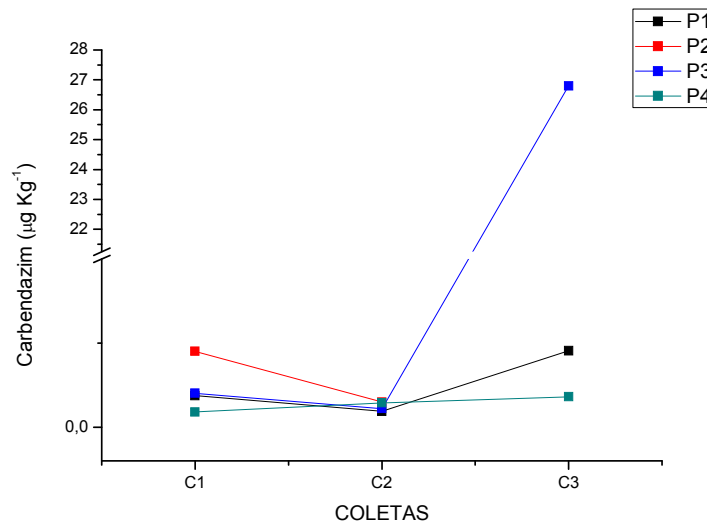


Figura 23 – Variação da concentração de carbendazim em amostras de sedimento ao longo das coletas.

A ligação do carbendazim ao sedimento talvez possa ser atribuída ao efeito sinérgico relacionado a outros agroquímicos presentes neste ambiente como os fertilizantes, ou a metais presentes no solo como demonstrado por Li *et al.* (2011).

6.5 CARGA DE INGREDIENTES ATIVOS X RESULTADOS OBTIDOS

A diferença entre as quantidades de IA disponível e as encontradas nas amostras de água e sedimento podem ser justificadas principalmente pela diluição dos produtos formulados, mobilidade e degradação do IA na água e degradação do IA por microorganismos presentes no solo.

A diluição dos produtos formulados tem influência direta na degradação dos ingredientes ativos principalmente em função da fotólise e hidrólise dos pesticidas em meio aquoso. Esta diluição é orientada pelo fabricante do pesticida para a preparação da calda de aplicação. Segundo Cheyns *et al.* (2010), as caldas tem concentração em torno de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de pesticidas. Em média, quantidades de 1 a 4 litros ou quilogramas do produto podem ser diluídas em caldas de 200 a 400 litros de água, para a maioria dos produtos comercializados no país (ANDREI, 2009).

As doses de produto formulado são definidas quando da aprovação do registro do pesticida pelos ministérios competentes e compõem a bula que acompanha o produto. Por exemplo, o produto Atrazina Nortox 500 SC, indica a aplicação máxima de 3,25 Kg/hectare de IA. Portanto, esta aplicação resultará em uma carga de $0,5 \text{ g/m}^2$ de IA (ANDREI, 2009).

Conforme comentado anteriormente, alguns autores indicam que a aplicação sucessiva de pesticidas no solo seleciona microorganismos aptos a degradar quantidades significativas destes poluentes. Esta condição aliada às diluições empregadas em campo, justificam os baixos valores encontrados na água e sedimento (YU *et al.*, 2010; CHEYNS *et al.*, 2012).

6.6 RESULTADOS X LEGISLAÇÃO DE ÁGUAS

De acordo com o Anexo VII da Portaria 2.914 de 12/12/2011 do Ministério da Saúde, os limites de potabilidade para a Atrazina, Carbendazim, Metolacloro e Simazina são comparados aos resultados obtidos na Tabela 11. Os demais poluentes detectados não apresentam Valor Máximo Permitido (VMP) na Portaria.

Tabela 11 – Resultados na água x Portaria 2.914 MS.

PESTICIDA	VMP μL^{-1}	Maior Resultado μL^{-1}
Atrazina	2	$30,2 \times 10^{-2}$
Carbendazim	120	$2,62 \times 10^{-2}$
Metolacloro	10	$8,61 \times 10^{-4}$
Simazina	2	$1,96 \times 10^{-3}$

De acordo com estes resultados obtidos nos pontos de coleta, a presença de pesticidas não é suficiente para comprometer a potabilidade da água conforme portaria referente.

Os valores obtidos também não atingiram os Valores Máximos das resoluções CONAMA 357/2005 e seu complemento 430/2011 que dispõem sobre a classificação de corpos d'água e padrões de lançamento de efluentes.

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram que a interação entre os compartimentos ambientais no Rio Piquiri é confirmada pela presença de resíduos das aplicações de poluentes mais recentes, com aumento diretamente proporcional à aplicação dos produtos em campo. Este aspecto é também confirmado pelo fato de que os cinco resultados positivos para o sedimento estão compreendidos entre os sete resultados positivos para as amostras de água.

Os resultados positivos também confirmam a cultura agrícola nacional de baixos estoques e uso imediato dos pesticidas quando comparados as quantidades de produtos comercializados no período. Portanto, o uso dos dados de comercialização se confirmou como um indicador importante para o monitoramento e controle destes poluentes em ambientes aquáticos.

O Rio Piquiri apresenta alta vazão e suas amostras, próximos a áreas agrícolas, tiveram que ser concentrados muitas vezes antes das análises, evitando o mascaramento dos resultados. Para o estudo realizado na região, foi necessário concentrar quinhentas vezes as amostras de água e vinte e cinco vezes as de sedimento. Os resultados da concentração na água foram inferiores ao Valor Máximo Permitido (VMP) pela legislação de potabilidade da água, Portaria 2.914 de 12/12/2011 do Ministério da Saúde.

Para os dois maiores valores encontrados, Atrazina e Carbendazim, os resultados foram 66 e 674 vezes menores que o VMP, respectivamente. Porém, apesar dos valores serem considerados relativamente baixos, a toxicidade para os demais constituintes desse ecossistema deve ser avaliada em estudos futuros. Outra avaliação interessante para estudos futuros é a análise dos afluentes do Rio Piquiri por apresentarem menores vazão e volume de água, possivelmente concentrando os poluentes.

Os resultados e avaliações apresentados servem como base de dados de monitoramento em um ambiente de campo, indicando de maneira mais próxima o destino dos pesticidas em campo. Além de superar limitações de testes de bancada ou de menor escala em ambientes controlados, avaliando o comportamento destes poluentes em seu local de aplicação.

Este estudo fornece subsídios para estudos futuros e dados do comportamento de alguns dos pesticidas mais utilizados em um ambiente agrícola típico da região sul do país. Tais informações poderão ser utilizadas como balizadoras de monitoramentos programados, ações sociais de segurança e saúde da população da região do estudo, avaliações da toxicidade para os demais componentes deste ecossistema, além de orientar procedimentos de mitigação da presença dos agrotóxicos nestes ambientes.

8 REFERÊNCIAS

ALBAREDA-SIRVENT, Miguel, MERKOÇI, Arben, ALEGRET, Salvador. Thick-film biosensors for pesticides produced by screen printing of graphite-epoxy composite and biocomposite pastes. **Sensors and Actuators B Chemical**, vol. 79 p. 48-57, 2001.

ANDREI, Edmondo. **COMPÊNDIO DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS**. São Paulo: Andrei Editora, 8. Ed. 2009.

AGROENCONTRO - WORKSHOP PARA DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA DE AGROQUÍMICOS, 5, São Paulo 2009. Anais Eletrônicos. São Paulo: Associação Nacional de Defesa Vegetal - ANDEF, 2009. 1 CD-ROM.

ARES, Jorge. Time and space issues in ecotoxicology: populations models, landscape pattern analysis and long range environmental chemistry. **Environmental Toxicology and Chemistry** 22, p. 945–957, 2003.

_____ Estimating pesticide environmental risk scores with land use data and fugacity equilibrium models in Misiones, Argentina, **Agriculture Ecosystems and Environment** 103, p. 45–58, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13408**: Sedimento – Determinação de resíduos de pesticidas organoclorados por cromatografia gasosa - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1995.

AZEVEDO, Júlio C. R. **Qualidade da Água em Reservatórios**. Disponível em: http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/PUBLICACOES/Workshop%20Aguas%20Urbanas/S1P2_Julio_Cesar.pdf. Acesso em: 01 nov. 2012.

BALLESTEROS, E., PARRADO, M.J. Continuous solid-phase extraction and gas chromatographic determination of organophosphorus pesticides in natural and drinking waters. **Journal of Chromatography A** 1029, p. 267-273, 2004.

BARCELLÓ, D., HONING, S., CHIRON, S. Chaper 5. LC-MS: A New Window for Trace-Level Monitoring of Pesticides and their Transformation Products in Environmental Water Samples. **Journal of Chromatography Library** 59, p.219-261, 1996.

BAVCON, Kralj M., FRANCO, M., TREBSE, P. Photodegradation of Organophosphorus Insecticide – Investigation of products and their toxicity using gas chromatography – mass spectrometry and Aché-thermal lens spectrometry bioassay. **Chemosphere** 67 pp 99-107, 2007.

BERG VAN DEN, R., LINDEN VAN DER, T.M. Agricultural pesticides in groundwater. In: Zoller, U. (Ed.), **Groundwater Contamination and Control**. Marcel Dekker, New York, p. 293-313, 1994.

CASTILLO, Luisa E., CRUZ, Elba D. L., RUEPERT, C. Lemens. Ecotoxicology and pesticides in tropical ecosystems of Central America. **Environmental Toxicology and Chemistry** 16, p. 41-51, 1997.

CANADA - New Brunswick Water/Economy Agreement. **Monitoring Surface Water Quality – A Guide for Citizens, Students and Communities in Atlantic Canada**. Canada, 1994, p. 76.

CAVALETT, Otávio, ORTEGA, Enrique. Energy, nutrients balance, and economic assessment of soybean production and industrialization in Brazil. **Journal of Cleaner Production** 17, p. 762-771, 2009.

CHEYNS, K., MERTENS, J., DIELS, J., SMOLDERS, E., SPRINGAEL, D. Monod kinetics rather than a first-order degradation model explains atrazine fate in soil mini-columns: Implications for pesticide fate modelling. **Environmental Pollution** 158, p. 1405-1411, 2010.

_____, MARTIN-LAURENT, F., BRU, D., AAMAND, J., VANHAECKE, L., DIELS, J., MERCKX, R., SMOLDERS, E., SPRINGAEL, D. Long-term dynamics of atrazine mineralization potential in surface and subsurface soil in an agricultural field as a response to atrazine applications. **Chemosphere** 86, p. 1028-1034, 2012.

_____, MARTIN-LAURENT, F., BRU, D., AAMAND, J., VANHAECKE, L., DIELS, J., MERCKX, R., SMOLDERS, E., SPRINGAEL, D. Long-term dynamics of the atrazine mineralization potential in surface and subsurface soil in an agricultural field as a response to atrazine applications. **Chemosphere** 86, p. 1028-1034, 2012.

CIOLA, Remo. **Fundamentos da Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho: HPLC**. São Paulo: Editora Blucher, 1998.

CLARKSON, Thomas W. Inorganic and Organometal Pesticides. **Handbook of Pesticide Toxicology**. Vol. 2. San Diego, CA, USA: Academic Press. p.497-583, 1991.

_____. _____. **Handbook of Pesticide Toxicology**. Agents, Second Edition. Vol. 2. New York, NY, USA: Academic Press. p. 1357-1437, 2001.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA 357/05**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 20 out. 2012.

_____. **Resolução CONAMA 430/11**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 10 jul. 2011.

CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. **Resolução CNRH N° 32/2003**. Disponível em: http://www.cnrh.gov.br/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=74. Acesso em: 10 jul. 2012.

CORWIN, Denis L., FARMER, W.J.. An Assessment of the significant Physicochemical Interactions Involved in Pesticide Diffusion Within a Pesticide - Sediment-Water System. **Chemosphere**, vol. 13, 12, p. 1295-1317, 1984.

DEAN, John, FITZPATRICK, L. Pesticides Defined by Matrix. **Handbook of Analytical Separation**, vol 3, p.172-173, 2001.

EL BAKOURI, Hicham, MORILLO, José, USERO, José, OUASSINI, Abdelhamid. Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: Application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive. **Journal of Hydrology** 364, p. 175-181, 2009.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Comunicado Técnico 11**. Brasília, DF, março 2004.

_____. – EMBRAPA 2006. **Manual de Procedimentos de Coleta de Amostras em Áreas Agrícolas para Análise da Qualidade Ambiental**. Jaguariúna, Embrapa Meio Ambiente, 1. ed., 2006.

_____ – EMBRAPA 2007. **Mapa de solos do Estado do Paraná. Escala 1:250.000, legenda.** Embrapa Solos, 2007. Disponível em: <http://www.cnps.embrapa.br/solosbr/publicacao2.html>. Acesso em: 21 nov. 2010.

FAO - *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (1996, p. 61) **Control of water pollution from agriculture** – Irrigation and drainage paper 55. Roma: FAO, 1996. 75 p. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/W2598E/W2598E00.htm>> Acesso em: 01 jul. 2011.

FISPQ Glifosato Nortox. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico.** Disponível em: http://www.nortox.com.br/imagens/produtos/glifosato_fispq.pdf. Acesso em: 10 out. 2012.

FISPQ 2,4 D Nortox. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico.** Disponível em: http://www.nortox.com.br/imagens/produtos/24d_fispq.pdf. Acesso em: 10 out. 2012.

FISPQ Tordon. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico.** Disponível em: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDAS/dh_0354/0901b80380354bbe.pdf?filepath=br/pdfs/noreg/013-01049.pdf&fromPage=GetDoc. Acesso em: 10 out. 2012.

GASIEWICZ, Thomas. A. Nitro Compounds and Related Phenolic Pesticides. **Handbook of pesticide Toxicology** vol. 3. San Diego, CA, USA: Academic Press. P. 11125-1576, 1991.

GHISELLI, GISLAINE. **Avaliação da Qualidade das Águas destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas, Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos, Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal.** 2006, 181 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GUENZI, W. D. Pesticides in Soil & Water. **Soil Science Society of America**, Wisconsin, Inc, Publisher Madison, 1974.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. São Paulo, LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A. 6. ed., 2003.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Agropecuário 2006. Brasil, Grandes Regiões e Unidades da Federação**. Rio de Janeiro, 2006.

_____. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – Fevereiro de 2011**. Disponível em:
http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201102.pdf. Acesso em: 10 jul. 2013.

INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ. Disponível em:
http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/DADOS%20ESPACIAIS/Bacias_Hidrograficas_A4.pdf. Acesso em: 05 nov. 2012.

JARDIM, Andreia N. O., CALDAS, Eloiza D. Brazilian monitoring programs for pesticide residues in food – Results from 2001 to 2010. **Food Control** 25, p. 607-616, 2012.

KATSUMATA, Hideyuki, KOJIMA, Hiroshi, KANECO, Satoshi, SUZUKI, Tohru, OHTA, Kiyohisa. Preconcentration of atrazine and simazine with multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction disk. **Microchemical Journal**, 96 p 345-351, 2010.

KIDD, Karen. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. **Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)**, 2007. Disponível em: <http://www.pnas.org/content/104/21/8897.full.pdf+html>. Acesso em: 10 ago. 2012.

KNAPIK, Heloíse G., **Reflexões Sobre Monitoramento, Modelagem e Calibração na Gestão de Recursos Hídricos: Estudo de Caso da Qualidade da Água da Bacia do Alto Iguaçu**. 2009, 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

KNISEL, Walter G., DAVIS, Frank M. **Groundwater loading effects of agricultural management systems**. USDA - Agricultural Research Service. Pub. N. SEWRL-WGK/FMD-050199, Washington, 2000.

KOLPIN, Dana W., BARBASH, Jack E., GILLIOM, Robert J., 1998. Occurrence of pesticides in shallow ground water of the United States: initial results from the national water-quality assessment program. **Environmental Science Technology** 32, p. 558-566, 1998.

KUSTER, Mariana, ALDA, Maria L., BARCELÓ, Damia. Liquid chromatography – tandem mass spectrometric analysis and regulatory issues of polar pesticides in natural and treated Waters. **Journal of Chromatography A** 1216 p. 520–529, 2009.

LEWIS, K.A., NEWBOLD, M.J., HALL, A.M., BROOM, C.E. Eco-rating system for optimizing pesticide use at farm level. Part 2: Evaluation, Examples and Piloting. **Journal of Agricultural Engineering Research** n 68, p. 281–289, 1997.

LI, Xuhui, ZHOU, Qixing, WEI, Shuhe, REN, Wenjie, SUN, X. Adsorption and desorption of carbendazim and cadmium in typical soils in northeastern China as affected by temperature. **Geoderma**, n 160, p. 347-354, 2011.

MALOSCHIK, Erik, ERNST, András, HEGEDÜS, Gyöngyvér, DARVAS, Bela, SZÉKÁCS András. Monitoring water-polluting pesticides in Hungary. **Microchemical Journal** n 85, p. 88-97, 2007.

MATSUSHITA, Makoto., RUBIRA, Adley .F., SOUZA, Nilson E. Persistent organochlorine pesticide residues in water, sediments and water hyacinth *Eichhorniacrassipes* from the Coodplain of high Parana River, Porto Rico region. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 39, p. 701-714, 1996.

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

MOSSMAN, Deborah J., MULKI, Nael A. One-dimension unsteady flow and unsteady pesticide transport in a reservoir. **Ecological Modelling**, 89, p. 259-267, 1996.

MUDHOO, A., GARG, V.K. Sorption Transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts: A Review. **Pedosphere** 21 (1), p 11-25, 2011.

NAVARRO, Simón, FENOLL, José, VELA, Nuria, RUIZ, Encarnación, NAVARRO, Ginés. Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment. **Chemical Engineering Journal**, n 167, p. 42-49, 2011.

NIEWEGLOWSKI, Ana M. **Indicadores da qualidade da água na bacia hidrográfica do Rio Toledo - PR**. 2006, 218 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

OLIVEIRA, Tulio. Registros. In: Crop World South America (CWSA), 2011, São Paulo. **Anais Eletrônicos**. São Paulo: UBM Conferences, 2011. 1 CD ROM.

PANORAMA DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS NO BRASIL, 2005. Disponível em:
<http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/PANORAMA%20DA%20QUALIDADE%20DAS%20ÁGUAS.pdf>. Acesso em: 01 out. 2012.

PARAÍBA, Lourival C., CERDEIRA, Antônio L., SILVA, Ênio F., MARTINS, José S., COUTINHO, Heitor L. C. Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. **Chemosphere** 53, p. 1087–1095, 2003.

PINTO, M. Isabel, SONTAG, Gerhard, BERNARDINO, R.J., NORONHA, J.P. Pesticides in water and the performance of liquid phase microextraction based Techniques. A review. **Microchemical Journal** n 96, p. 225-237, 2010.

PRIMEL, E.G., ZANELLA, R., KURZ, M. H. S., GONCALVES, 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. **Química Nova** 28. P. 605-609, 2005.

PROGRAMA NACIONAL DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA – **PNQA**. Disponível em:
http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/PUBLICACOES/Workshop%20Aguas%20Urbanas/S2P3_Maurrem.pdf. Acesso em: 01 out. 2012.

PORTAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS. Disponível em:
http://pnqa.ana.gov.br/rede/rede_avaliacao.aspx. Acesso em: 01 out. 2012.

PESTICIDE PROPERTIES DATABASE. PPDB. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>. Acesso em: 15 abr. 2013.

RAIMUNDO, CASSIANA C.M. 2007, 108 f. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia.** Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

RANGEL, Luiz E. P. Sistema de Registro de Agrotóxicos no Brasil. In: Encontro de Fiscalização e Seminário de Agrotóxicos (ENFISA), 2012, Curitiba. **Anais Eletrônicos.** Curitiba: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2012. 1 CD-ROM.

RIBEIRO, M. L., LOURENCETI, C., POLESE, L., NAVICKIENE, S., OLIVEIRA, L. C. Pesticidas: Usos e Riscos para o Meio Ambiente. **Holos Environment**, 8 n°1. p. 53, 2008.

ROCHA, Cleonice, PAPPAS, E.A., HUANG, Chi-hua. Determination of trace triazine and chloroacetamide herbicides in tile-fed drainage ditch water using solid-phase microextraction coupled with GC-MS. **Environmental Pollution** 152, p 239-244, 2008.

RODA, Newton M. **Agroquímicos Genéricos no Brasil: Uma realidade Positiva para o Agronegócio.** 2011, 81 f. Trabalho de conclusão (*Master of Science in Business Administration*) - Florida Christian University, Florida, 2011.

RODRIGUES, Alexandre M., FERREIRA, Vera, CARDOSO, Vitor V., FERREIRA, Elizabete, BENOLIEL, Maria J. Determination of several pesticides in water by solid-phase extraction, liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A** 1150, p. 267–278, 2007.

SATTIN, M., BERTI, A., ZANIN, G. Agronomic aspects of herbicide use. **Pesticide Risk in Groundwater.** BocaRaton - FL: 1995.

SECRETARIA DA AGRICULTUA E DO ABASTECIMENTO - **SEAB.** Disponível em: <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/cprbr.pdf>. Acesso em: 10 jul. de 2013.

Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA. **Bacias**

Hidrográficas do Paraná, uma série histórica. Bacias do Rio Piquiri e Paraná II. Volume 5. Disponível em:

<http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/BACIAS/piquiri.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2011

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 6 ed., 2009.

Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), 2012. **Vendas 2011-2012**. Apresentação na Câmara de Insumos do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, 2012.

SOLOMON, Keith R., STEPHENSON, Gerald R., CORRÊA, L., ZAMBRONE, Flávio A. D. **Praguicidas e o Meio Ambiente**. São Paulo: ILSI – International Life Sciences Institute, 1 ed., 2010.

STHATI, Panagiota, CHRISTOFORIDIS, K.C., DELIGIANNAKIS, Yannis. A general mechanism of interaction of carbonates with non-polar S-containing pesticides. **Geoderma**, 169, p. 13-19, 2011.

SUPERINTENDÊNCIA DO DESENVOLVIMENTO DOS RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL - SUDERHSA (2008). Bacias Hidrográficas do Paraná - **Uma série histórica: Bacias do Piquiri e Paraná II**. Disponível em:

<http://www.suderhsa.pr.gov.br/meioambiente/arquivos/File/pdf/piquiri.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2011.

SUPERINTENDÊNCIA DOS RECURSOS HÍDRICOS E MEIO AMBIENTE - SURHEMA. Portaria nº17 de 01/11/1991. Disponível em: <http://www.recursohidricos.pr.gov.br/arquivos/File/enquadramento-b-piquiri.pdf>. Acesso em: 20 out. 2012.

STANDARDS METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER , 6630B – Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatographic Method, 21 ed., 2005.

WANG, Xiuguo, SONG, Min, GAO, Chunming., DONG, Bin, ZHANG, Qun, FANG, Hua, YU, Yunlong. Carbendazim induces a temporary change in soil bacterial community structure. **Journal of Environmental Science**, 21, p.1679-1683, 2009.

YU, Yunlong, CHU, Xiaoqiang, PANG, Guohui, XIANG, Yueqin, FANG, Hua. Effects of repeated applications of fungicide carbendazim on its persistence and microbial community in soil. **Journal of Environmental Science** 21, p. 179-185, 2009.

ZHOU, Na-xing, CHEN, Na, LU, Jia-yun, FANG, Fang, GUO, Jin-song. Analysis and Evaluation of Sediment Pollutant of Secondary Rivers of the Three Georges Reservoir. **Procedia Environmental Science** 10, p. 2147-2152, 2011.

ANEXO A – Outros Resultados das amostras de água.

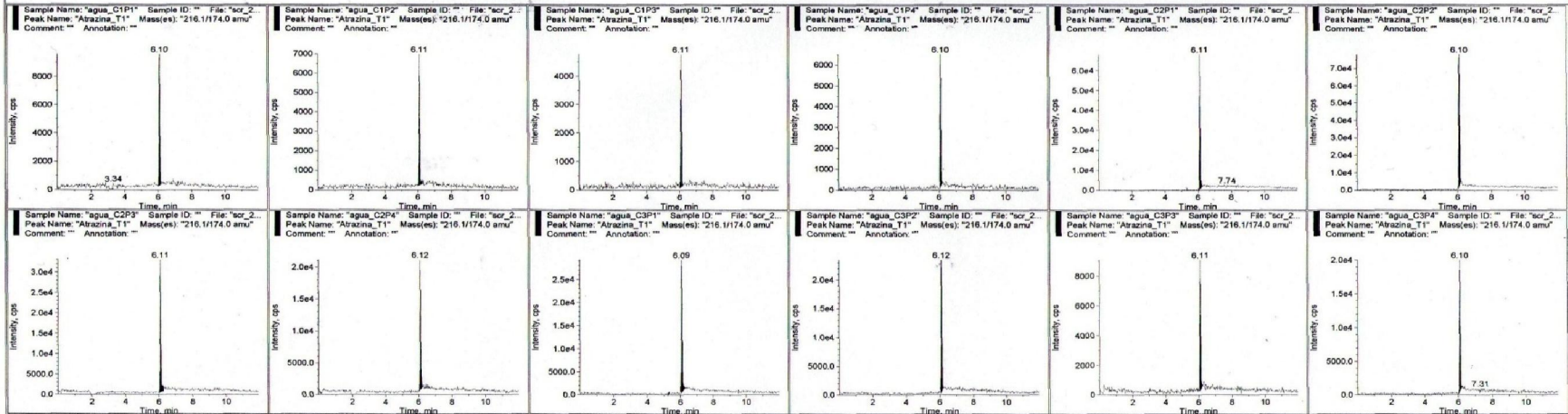
PONTO	Condutividade	TDS	Salinidade	Temp	pH	Resistividade	OD	Sat.	Potencial	Turbidez	Amônia	Nitrato	Nitrito	N-Total	O-Fosfato	P-Total	C-Total
C1P1	9	0,005	0,00	22,7	7,31	0,102	9,38	109,0	206,0	6,54	0,0463	0,0659	0,0013	1,477	0	0,076	65,79854
C1P2	8	0,004	0,00	21,23	7,17	0,123	8,54	103,3	216,0	6,70	0,0736	0,1454	0,0019	2,514	0	0,08	4,3332
C1P3	5	0,003	0,00	21,96	7,31	0,175	9,37	100,9	204,0	*	0,0652	0,2776	0,0014	2,576	0	0,052	4,5111
C1P4	5	0,003	0,00	21,40	6,88	0,198	8,60	99,3	212,0	17,2	0,0779	0,3102	0,0027	2,237	0	0,045	8,2795
C2P1	26	0,012	0,01	27,5	7,12	0,0404	6,61	86,9	175,8	29,7	0,0808	0,3452	0,0027	2,586	0	0,074	5,4100
C2P2	19	0,009	0,01	26,8	6,75	0,053	6,08	78,6	148,2	47,1	0,0659	0,4512	0,0047	2,331	0	0,056	5,2512
C2P3	57	0,028	0,03	26,7	6,64	0,0188	5,97	78,0	168,8	54	0,0653	0,3974	0,0045	2,661	0,012203	0,068	5,2558
C2P4	25	0,012	0,01	26,8	7,25	0,0419	4,96	64,4	58,3	49,4	0,0560	0,5053	0,0047	2,919	0	0,078	8,4559
C3P1	42	0,019	0,02	26,5	6,86	0,0245	4,25	56,5	166,0	21,7	0,0543	0,4916	0,0034	1,754	0,009939	0,475	*
C3P2	20	0,01	0,01	28,5	6,87	0,0516	5,1	68,2	138,3	57,1	0,0371	0,7686	0,0049	2,426	0,013362	0,538	*
C3P3	18	0,008	0,01	31	7,41	0,0611	5,66	75,8	76,9	18,2	0,0439	1,4774	0,0255	5,237	0,026006	0,626	*
C3P4	19	0,009	0,01	31,5	6,97	0,0563	6,9	93,3	170,8	11,5	0,0949	0,7562	0,0065	1,44	0,07962	0,67	*

Unidades $\mu\text{S/cm}$ mg L^{-1} σ $^{\circ}\text{C}$ Ω/cm mg L^{-1} % de OD mv NTU mg L^{-1} mg L^{-1} mg L^{-1} mg L^{-1} mg L^{-1} mg L^{-1} mg L^{-1}

*Não Analisado.

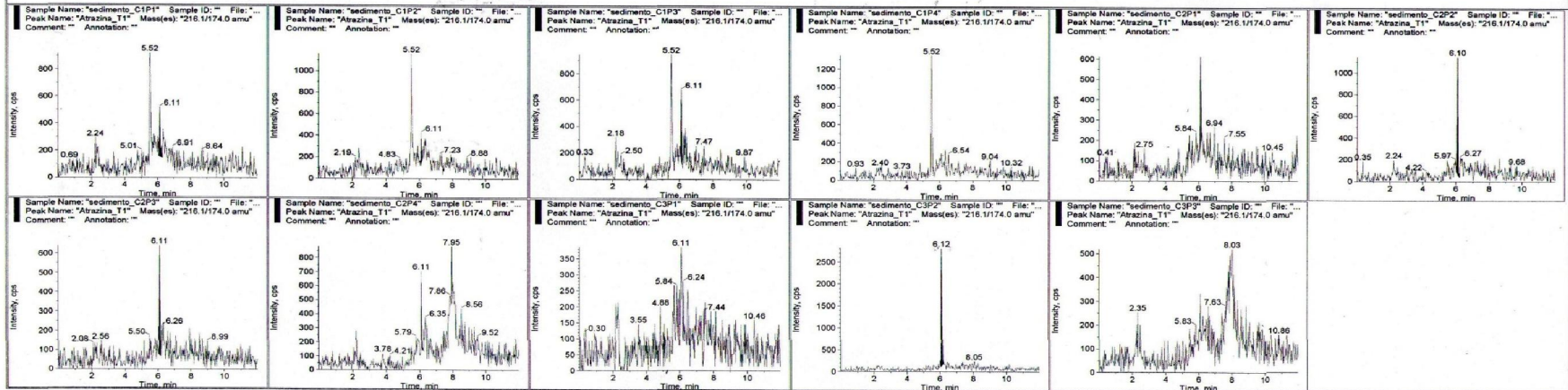
ANEXO B – Cromatogramas da Atrazina nas amostras de Água.

	Sample Name	Sample Type	Dilution Factor	Analyte Peak Name	Analyte Concentration (ua/L)	Calculated Concentration (ua/L)	Accuracy (%)	Conc ppt
1	agua_C1P1	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	1.84	N/A	3.68
2	agua_C1P2	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	1.18	N/A	2.36
3	agua_C1P3	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	0.893	N/A	1.79
4	agua_C1P4	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	1.14	N/A	2.27
5	agua_C2P1	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	11.4	N/A	22.9
6	agua_C2P2	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	15.1	N/A	30.2
7	agua_C2P3	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	6.11	N/A	12.2
8	agua_C2P4	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	3.73	N/A	7.47
9	agua_C3P1	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	5.92	N/A	11.8
10	agua_C3P2	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	4.19	N/A	8.38
11	agua_C3P3	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	1.70	N/A	3.40
12	agua_C3P4	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	3.58	N/A	7.17



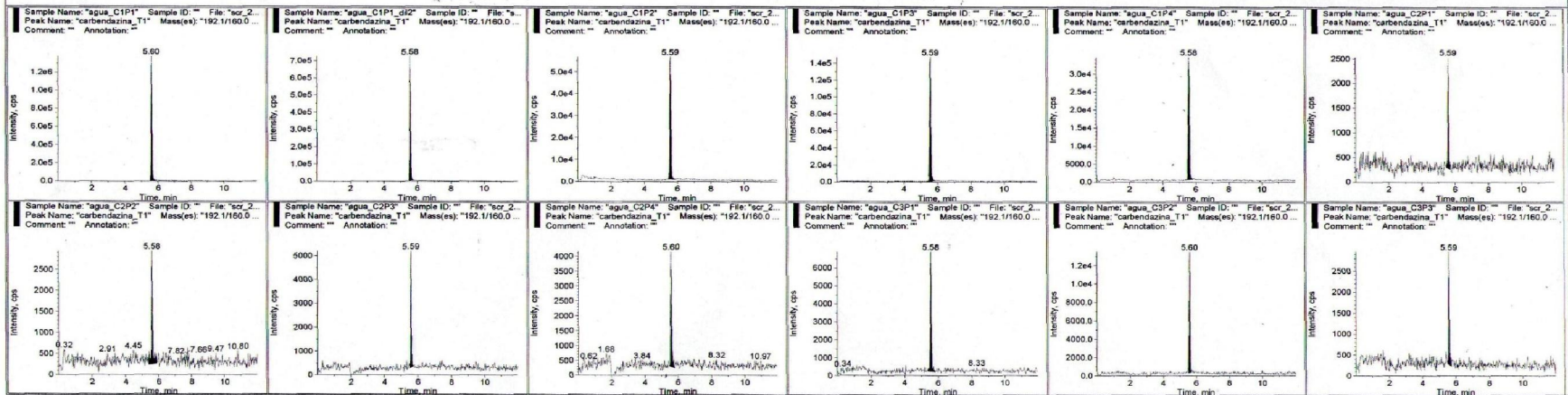
ANEXO C – Cromatogramas da Atrazina nas amostras de Sedimento.

	Sample Name	Sample Type	Dilution Factor	Analyte Peak Name	Analyte Concentration (ug/L)	Calculated Concentration (ug/L)	Accuracy (%)	Conc ppb
1	sedimento_C1P1	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	0.127	N/A	0.0507
2	sedimento_C1P2	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	0.0883	N/A	0.0353
3	sedimento_C1P3	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	0.0995	N/A	0.0398
4	sedimento_C1P4	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	No Peak	N/A	0.00
5	sedimento_C2P1	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	0.121	N/A	0.0485
6	sedimento_C2P2	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	0.277	N/A	0.111
7	sedimento_C2P3	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	0.164	N/A	0.0657
8	sedimento_C2P4	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	0.0993	N/A	0.0397
9	sedimento_C3P1	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	No Peak	N/A	0.00
10	sedimento_C3P2	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	0.539	N/A	0.216
11	sedimento_C3P3	Unknown	1.00	Atrazina_T1	N/A	No Peak	N/A	0.00



ANEXO D – Cromatogramas de Carbendazim nas amostras de Água.

	Sample Name	Sample Type	Dilution Factor	Analyte Peak Name	Analyte Concentration (ua/L)	Calculated Concentration (ua/L)	Accuracy (%)	Conc ppt
1	agua_C1P1	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	101.	N/A	203.
2	agua_C1P1_dil2	Unknown	2.00	carbendazina_T1	N/A	88.8	N/A	178.
3	agua_C1P2	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	4.51	N/A	9.03
4	agua_C1P3	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	13.1	N/A	26.2
5	agua_C1P4	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	3.01	N/A	6.01
6	agua_C2P1	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.0607	N/A	0.121
7	agua_C2P2	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.171	N/A	0.342
8	agua_C2P3	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.237	N/A	0.473
9	agua_C2P4	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.144	N/A	0.288
10	agua_C3P1	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.397	N/A	0.793
11	agua_C3P2	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.752	N/A	1.50
12	agua_C3P3	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.0988	N/A	0.198
13	agua_C3P4	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.504	N/A	1.01



ANEXO E – Cromatogramas de Carbendazim nas amostras de Sedimento.

	Sample Name	Sample Type	Dilution Factor	Analyte Peak Name	Analyte Concentration (ug/L)	Calculated Concentration (ug/L)	Accuracy (%)	Conc ppb
1	sedimento_C1P1	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.236	N/A	0.0943
2	sedimento_C1P2	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.565	N/A	0.226
3	sedimento_C1P3	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.251	N/A	0.101
4	sedimento_C1P4	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.114	N/A	0.0457
5	sedimento_C2P1	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.118	N/A	0.0473
6	sedimento_C2P2	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.187	N/A	0.0746
7	sedimento_C2P3	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.139	N/A	0.0556
8	sedimento_C2P4	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.182	N/A	0.0729
9	sedimento_C3P1	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.567	N/A	0.227
10	sedimento_C3P2	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	66.9	N/A	26.8
11	sedimento_C3P3	Unknown	1.00	carbendazina_T1	N/A	0.226	N/A	0.0903

