



Universidade Federal de Mato Grosso
ICET/FAET/FAMEV/IB/ICHS
Programa de Pós-Graduação
em Recursos Hídricos



JULIANA POSSAVATZ

**DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, EM AMOSTRAS
DE ÁGUA E SEDIMENTO, NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO
CUIABÁ, MATO GROSSO.**

Cuiabá, 2013

JULIANA POSSAVATZ

**DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, EM AMOSTRAS
DE ÁGUA E SEDIMENTO, NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO
CUIABÁ, MATO GROSSO.**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Recursos Hídricos da
Universidade Federal de Mato
Grosso para obtenção do Título de
Mestre em Recursos Hídricos.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Eliana Freire Gaspar de Carvalho Soares

Cuiabá, 2013

FOLHA DE APROVAÇÃO

JULIANA POSSAVATZ

DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, EM AMOSTRAS DE ÁGUA
E SEDIMENTO, NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CUIABÁ, MATO GROSSO.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos

Prof^a Dr^a Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores (presidente e orientadora)
Universidade Federal de Mato Grosso – UFMT

Prof. Dr. Ricardo Dalla Villa (membro interno)
Universidade Federal de Mato Grosso – UFMT

Prof. Dr. Leandro Carbo (membro externo)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso - IFMT

*A alguém muito especial que me viu nascer, viu crescer e que já se foi para céu, a
minha vó Maria Bassi Possavatz.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de vida, os dons concedidos, pela força que me faz seguir sempre em frente e pela proteção de todos os dias.

Aos meus pais Almir Possavatz e Helena Bassi Possavatz pela educação que me proporcionaram, pelo amor incondicional, pela confiança de sempre, pelo exemplo de vida, enfim, por tudo que hoje sou.

Agradeço a Prof.^a Dr.^a Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores por ter me recebido como membro do Laboratório de Análise de Resíduos de Biocidas desde 2008, por aceitar me orientar, pela paciência, dedicação e contribuições dadas ao longo desse trabalho. E também pela compreensão nos meus momentos de dificuldades.

Ao Prof. Dr. Peter Zeilhofer, coordenador do projeto ao qual este estudo faz parte e também pelas contribuições na co-orientação deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos, pela oportunidade de aprendizagem e apoio durante a realização desse trabalho.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Leandro e Prof. Dr. Ricardo Dalla Villa por aceitarem o convite e pelas valiosas contribuições.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado e a Fapemat pelo financiamento do projeto.

Aos meus amigos de laboratório, Carla, Paulo, Diego, Camila, Daniele, Dirce, Aline, Tânia, Carol, Adriana, Douglas, Marília, Anna Carolina, André, Thiago. Muito obrigada pela companhia e os momentos de descontração que tornaram todo trabalho muito mais fácil.

À Camila, Tânia, André Tives e Thiago por toda a ajuda na realização das análises.

Ao Sr. Alício, pessoa muito querida, obrigada pelas coletas das amostras, brincadeiras, ajuda em tudo o que fosse preciso e pelo carinho.

À Bárbara, Márcia e Carla pela ajuda no cromatógrafo de troca iônica.

Aos colegas de turma de mestrado, pelo companheirismo e momentos de alegria compartilhados. Em especial a Carla, Paulo, Daniele e Fernanda.

Ao meu colega de turma César e a Suzy, “da geografia”, pela elaboração dos mapas.

Ao pessoal que nos levaram rio abaixo e rio acima, nas coletas das amostras.

Aos meus vizinhos e amigos de sempre Lucimeire, Larissa, André, Camila e Tia Cida, pelo incentivo, pela companhia e principalmente pelo socorro e carinho no momento de saúde fragilizada, nunca vou me esquecer de vocês.

Enfim, são muitas as pessoas que de uma forma ou de outra me ajudaram no decorrer deste trabalho, me perdoem se esqueci de alguém, mas a todos fica aqui o meu sincero MUITO OBRIGADA.

RESUMO

O Rio Cuiabá é um dos principais afluentes do Rio Paraguai, cuja bacia é de grande importância no Brasil e internacionalmente, por agasalhar o Pantanal, uma das maiores extensões úmidas do planeta. Dentre as atividades econômicas desenvolvidas na bacia do rio Cuiabá a agricultura tem papel de destaque, representando a base econômica da região. A produção agrícola, para manter a alta produtividade requer elevada quantidade de insumos agrícolas, como os pesticidas que uma vez introduzidos no ambiente podem sofrer diversos processos de dispersão, podendo atingir distintas matrizes ambientais, como as águas superficiais. O presente estudo, portanto, teve por objetivo avaliar a contaminação por pesticidas, usados nas culturas plantadas ao longo da área de drenagem do Rio Cuiabá no estado de Mato Grosso. Para isso, foram coletadas, mensalmente, amostras de águas superficiais e sedimento de fundo, no período de agosto de 2011 a julho de 2012. Dois métodos multirresíduos baseados em extração em fase sólida foram utilizados para determinação dos resíduos de pesticidas em água, ambos descritos na literatura, onde um deles emprega cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM) para a determinação dos pesticidas atrazina, cipermetrina, clorpirifós, endossulfam (α , β e sulfato), lambda cialotrina, malationa, metolaclo, metribuzim, parationa metílica, permetrina e trifuralina. Para a determinação das mesmas moléculas, em sedimento de fundo, foi utilizado método também já validado e descrito na literatura, que consiste na extração sólido-líquido por agitação mecânica seguida de purificação por extração líquido-líquido com identificação e quantificação por CG/EM. O outro método, para determinação também em água, consiste na identificação e quantificação dos pesticidas carbendazim, carbosulfam, carbofurano, clomazona, diurom, imidacloprid, metomil, piraclostrobina, tebuconazole e thiametoxam por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector UV de arranjo de diodos (CLAE/DAD). Para o glifosato foi necessário realizar um procedimento de validação de metodologia analítica para amostras de águas por cromatografia de troca iônica, onde parâmetros analíticos tais como seletividade; linearidade; precisão; exatidão; limite de detecção (LD); limite de quantificação (LQ) foram avaliados e apresentaram resultados satisfatórios, indicando bom desempenho do método, com recuperação de 84 a 101% e coeficientes de variação inferiores a 8%; LD igual a $0,013 \text{ mg L}^{-1}$ e LQ $0,038 \text{ mg L}^{-1}$. Em amostras de água superficial, verificou-se a presença de apenas quatro princípios ativos, sendo identificados apenas uma vez, são eles α - endossulfam com concentração de $0,36 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, β -endossulfam $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$, clomazona $2,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e malationa $0,54 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Em amostras de sedimentos de fundo foram identificados resíduos de pesticidas nas amostras coletadas nos meses de agosto e setembro de 2011 e nos meses de janeiro, fevereiro, abril e julho de 2012, em concentrações variando de 5,7 a $79,3 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$. As duas matrizes estudadas apresentaram contaminação por pesticidas em pontos correspondentes ao Pantanal. Embora a frequência de detecção tenha sido baixa, verificou-se que há potencial para transporte de pesticidas utilizados na bacia do Rio Cuiabá e em seus afluentes podendo atingir o Pantanal.

Palavras-chave: pesticidas, rio Cuiabá, cromatografia.

ABSTRACT

The Cuiabá River is a major tributary of the Paraguay River, whose basin is of great importance in Brazil and internationally, for the Pantanal, one of the most extensive wetlands on the planet. Among the economic activities in the region of Cuiabá River basin agriculture has an important role, representing the region's economic base. To maintain high productivity the agricultural production requires high amount of agrochemicals such as pesticides that once introduced into the environment can undergo various processes of dispersion and reach different environmental matrices such as surface water. The present study therefore aimed to assess contamination by pesticides used on crops grown in the drainage area of the Rio Cuiaba in Mato Grosso. For this, we collected monthly samples of surface water and bottom sediment, from August 2011 to July 2012. Two multiresidue methods based on solid phase extraction were used for analysis of pesticide residues in water, both described in the literature. One employs gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) to determine atrazine, cypermethrin, chlorpyrifos, endosulfan (α , β and sulfate), lambda cyhalothrin, malathion, metolachlor, metribuzin, methyl parathion, permethrin and trifuralin. For the determination of the same molecules in bottom sediment, a validated method described in the literature which consists of solid-liquid extraction by mechanical agitation followed by purification by liquid-liquid extraction with identification and quantification by GC/MS was used. The other method for analysis of water consists on the identification and quantification of pesticides carbendazim, carbosulfan, carbofuran, clomazone, diuron, imidacloprid, methomyl, pyraclostrobin, and thiamethoxam tebuconazole by high performance liquid chromatography coupled to UV diode array detector (HPLC/DAD). For glyphosate, it was necessary to perform a validation procedure of the analytical method for water samples by ion exchange chromatography, where analytical parameters such as selectivity, linearity, precision, accuracy, limit of detection (LD), limit of quantification (LQ) were evaluated. Satisfactory results were obtained, indicating good performance of the method, recoveries of 84-101% and coefficient of variation lower than 8%; LD equal to 0.013 mg L^{-1} and LQ 0.038 mg L^{-1} . In surface water samples, the presence of only four active ingredients were identified once, which were α - endosulfan at a concentration of $0.36 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, β -endosulfan at $0.12 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, clomazone at $2.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and malathion at $0.54 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. In samples of bottom sediments pesticide residues were identified in samples collected in August and September 2011 and in January, February, April and July 2012, at concentrations ranging from 5.7 to $79.3 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$. The two matrices studied showed pesticide contamination at sampling points in the Pantanal. Although the frequency of detection was low, the results indicate that there is a potential for transport of pesticides used in Cuiabá river basin and its tributaries which can reach the Pantanal.

Keywords: pesticides, the Cuiabá River, chromatography.

LISTA DE ABREVIATURAS

ACN – Acetonitrila.

AMPA – Aminometilfosfônico.

ANA – Agência Nacional de Águas.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

CG/EM – Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa.

CLAE/DAD – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção de Arranjos de Diodos.

C_s – Concentração de pesticidas sorvida no solo.

C_{sol} – Concentração de pesticidas em solução.

EFS – Extração em fase sólida.

EPA – Agência de Proteção Ambiental.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

INDEA/MT – Instituto de Defesa Agropecuária de Mato Grosso.

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada.

K_d – Coeficiente de sorção linear.

K_H – Constante de Henry.

K_{oc} – Coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico.

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol-água.

LARB – Laboratório de Análises de Resíduos de Biocidas.

LD – Limite de Detecção.

LQ – Limite de Quantificação.

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes.

P_v – Pressão de Vapor.

SEMA – Secretaria de Estado do Meio Ambiente.

S_w – Solubilidade em água.

t_{1/2} - Tempo de meia-vida.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dinâmica dos pesticidas no ambiente	18
Figura 2. Localização da bacia do rio Cuiabá na Bacia do Alto Paraguai (ANA, 2003).	34
Figura 3. Uso e ocupação do solo na bacia do rio Cuiabá.....	37
Figura 4. Precipitação e número de dias de chuva no período de agosto de 2011 a agosto de 2012 (a – Estação de Cuiabá; b – Estação de Rondonópolis; c- Estação de Poxoréo; d – Estação de São Vicente) Fonte: INMET, 2012.	39
Figura 5. Estruturas e classes químicas dos fungicidas estudados.	40
Figura 6. Estruturas e classes químicas dos herbicidas estudados.	40
Figura 7. Estrutura e classe química dos inseticidas estudados.....	41
Figura 8. Localização dos pontos de coleta sobre representação altimétrica da bacia. .	44
Figura 9. Cromatograma de uma solução padrão na concentração de 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ analisada por CG/EM.	52
Figura 10. Cromatograma de uma solução padrão na concentração de 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em λ de 280 nm.	53
Figura 11. Cromatograma de uma amostra em branco comparada com uma amostra padrão na concentração de 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em λ de 280 nm.	54
Figura 12. Cromatograma de uma amostra padrão na concentração de 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em λ de 230 nm.	54
Figura 13. Cromatograma de uma amostra em branco comparada com uma amostra padrão na concentração de 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em λ de 230 nm.	55
Figura 14. Cromatograma de uma solução padrão de glifosato na concentração de 10,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e cromatograma de uma amostra isenta do analito monitorado.....	55
Figura 15. Esquema de extração de pesticidas em água para determinação por CG/EM.	57
Figura 16. Esquema de extração de pesticidas em água para determinação por CLAE/DAD.....	58
Figura 17. Esquema de extração para determinação de glifosato por CTL.....	59
Figura 18. Esquema de extração para determinação de pesticidas em sedimento.	61
Figura 19. Cromatograma de uma solução contendo glifosato juntamente com os ânions determinados por cromatografia de troca iônica.	65
Figura 20. Curva analítica do glifosato por cromatografia de troca iônica.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Pesticidas e seus alvos.	17
Tabela 2. Classificação da persistência de pesticidas, baseada no tempo de meia-vida dos compostos em solo de clima tropicais.	25
Tabela 3. Influência da pressão de vapor no transporte de pesticidas.	26
Tabela 4. Concentrações máximas permitidas ($\mu\text{g L}^{-1}$) para alguns pesticidas em água, de acordo com as legislações brasileira e internacional.	28
Tabela 5. Área plantada total das principais culturas nos municípios pertencentes a bacia do Rio Cuiabá.	38
Tabela 6. Nomenclatura dos princípios ativos estudados de acordo com a IUPAC.	42
Tabela 7. Coordenadas dos pontos de coleta e a matriz analisada em cada ponto.	45
Tabela 8. Curva analítica obtida para determinação de pesticidas por CG/EM.	49
Tabela 9. Curva analítica obtida para determinação de pesticidas por CLAE/DAD.	50
Tabela 10. Pesticidas analisados, íons correspondentes monitorados e limites de detecção e quantificação dos métodos que emprega CG/EM-SIM.	51
Tabela 11. Pesticidas estudados, parâmetros analíticos e limite de detecção e quantificação dos métodos utilizados para identificação por CLAE/DAD.	53
Tabela 12. Resultados dos ensaios de recuperação: exatidão (% recuperação) e precisão (repetitividade) (% CV) do método (n=6).	66
Tabela 13. Propriedades físicas e químicas dos fungicidas, herbicidas e inseticidas monitorados.	68
Tabela 14. Potencial de transporte superficial dos pesticidas mais utilizados na bacia do rio Cuiabá.	69
Tabela 15. Concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) de pesticidas em amostras águas superficiais (n=3), por ponto e data de coleta.	71
Tabela 16. Concentrações de pesticidas detectadas em sedimento de fundo ($\mu\text{g kg}^{-1}$), por ponto de coleta.	73

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1. Pesticidas: definição e classificação	16
2.2. Dinâmica dos Pesticidas no Ambiente.....	17
2.2.1. Sorção	19
2.2.2. Lixiviação	19
2.2.3. Escoamento Superficial	20
2.2.4. Volatilização e Transporte para Atmosfera	22
2.3. Propriedades Físicas e Químicas dos Pesticidas	23
2.3.1. Coeficiente de sorção ao solo (K_d)	23
2.3.2. Solubilidade em água (S_w).....	24
2.3.3. Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}).....	24
2.3.4. Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$).....	25
2.3.6. Pressão de vapor (PV)	26
2.3.7. Constante da lei de Henry (K_H)	26
2.4. Legislação sobre Pesticidas.....	27
2.5. Resíduos de Pesticidas em Água: Metodologia e Validação	29
3. MATERIAL E MÉTODOS	33
3.2. Pesticidas selecionados para determinação.....	39
3.3. Coleta de amostras	43
3.3.1. Água Superficial	45
3.3.2. Sedimento de fundo	46
3.4. Metodologia analítica	46
3.4.1. Determinação de Resíduos de Pesticidas.....	46
3.4.2. Reagentes e Equipamentos	46
3.4.3. Limpeza de vidrarias	48
3.4.4. Preparo de Soluções Padrão	48
3.4.5. Condições Cromatográficas.....	50
3.5. Métodos de análises	56
3.5.1. Determinação de resíduos de pesticidas em água por CG/EM.....	56
3.5.2. Determinação de resíduos de pesticidas em água por CLAE/DAD	57
3.5.3. Determinação de glifosato em água por cromatografia de troca-iônica...	58

3.5.4.	Determinação de pesticidas em sedimento por CG/EM.....	60
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1.	Metodologia validada para análise de glifosato em água por cromatografia de troca iônica.....	64
4.1.1.	Seletividade	64
4.1.2.	Linearidade	65
4.1.3.	Exatidão e Precisão.....	66
4.1.4.	Limites de detecção e de quantificação do método	66
4.2.	Pesticidas em água e sedimento de fundo na bacia do rio Cuiabá.....	67
4.2.1.	Pesticidas em águas superficiais.....	70
4.2.2.	Pesticidas em sedimento de fundo de rio.....	72
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
6.	CONCLUSÃO	77
8.	REFERÊNCIAS	78
	APÊNDICE A - Espectros de absorção na região do UV dos pesticidas analisados por CLAE/DAD	86
	APÊNDICE B - Pesticidas consumidos em maior quantidade na bacia do Rio Cuiabá - MT no ano de 2008.....	88
	APÊNDICE C - Pesticidas consumidos em maior quantidade na bacia do Rio Cuiabá - MT no ano de 2009.....	89
	APÊNDICE D - Área plantada de lavoura temporária, em hectare, na área de estudo no ano de 2011.....	90
	APÊNDICE E - Área plantada de lavoura temporária, em hectare, na área de estudo no ano de 2012.....	92

1. INTRODUÇÃO

O uso de pesticidas vem crescendo globalmente, com centenas de diferentes princípios ativos desenvolvidos para uso agrícola e não agrícola. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o mercado brasileiro de pesticidas cresceu 190%, ritmo muito mais acentuado do que o registrado pelo mercado mundial (93%) entre 2000 e 2010. De acordo com essa mesma agência, somente na safra 2010/2011 o consumo de pesticidas no Brasil atingiu a marca de 936 mil toneladas. Este elevado consumo é decorrente das grandes áreas de atividade agrícola que, no caso da região Centro-Oeste, aumentaram vertiginosamente nas décadas de 70 e 80 em decorrência da ocupação dos Cerrados (Spadotto e Gomes, 2005). Contudo, estudos em várias regiões do país e do mundo evidenciam os problemas relacionados aos efeitos adversos dessas substâncias para a saúde humana e o meio ambiente (Baek et al., 2011; Cabrera et al., 2008; Delgado-Moreno et al., 2011; Malik et al., 2007; Miglioranza et al., 2013; Nogueira et al., 2012).

O setor agrícola pode degradar os recursos hídricos de várias maneiras. O uso intensivo do solo, aliado a um manejo inadequado, potencializa um processo natural de erosão e assoreamento dos cursos de água. Associado ao problema da erosão está o uso de pesticidas, pois quando introduzidos no ambiente, podem causar impactos na água, no solo, na microbiota e, conseqüentemente, nos seres humanos. Esses impactos estão relacionados à toxidez, ao tempo de permanência no ambiente e a fatores que modificam a estrutura química dessas moléculas e promovem sua dissipação que são dependentes de processos físicos, químicos e biológicos, determinando sua persistência no ambiente. Do ponto de vista ambiental, o pesticida ideal deveria apresentar disponibilidade e persistência suficientes apenas para garantir sua eficácia agrônômica (AZEVEDO; MONTEIRO, 2009; LAVORENTI et al., 2003). Enquanto compostos com essas características não são desenvolvidos, estudos de monitoramento ambiental são importantes para que se possa conhecer melhor as propriedades e a mobilidade dos mesmos, de modo a permitir boa avaliação do risco de contaminação, bem como proposição de medidas de prevenção.

Com uma extensão de 919 km e ocupando uma bacia de drenagem de cerca de 100 000 km², o Rio Cuiabá é um dos principais afluentes do Rio Paraguai, cuja bacia é de grande importância no Brasil e internacionalmente, por abrigar o Pantanal, uma das

maiores extensões úmidas do planeta. A bacia hidrográfica do Rio Cuiabá abrange total ou parcialmente, 29 municípios, sendo 25 no Mato Grosso e 4 no Mato Grosso do Sul (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2003).

Dentre as atividades econômicas desenvolvidas na bacia do rio Cuiabá a agricultura tem um papel de destaque, representando a base econômica da região, principalmente no cultivo de soja, algodão, arroz, feijão e milho (SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE, 2005). Para manter a alta produtividade, o manejo dessas culturas requer insumos agrícolas, como os pesticidas que, quando aplicados passam por diversos processos de dispersão, podendo atingir distintas matrizes ambientais, como os recursos hídricos, que é o compartimento ambiental mais afetado uma vez que a agricultura exige um grande suprimento de água, o que conduz o desenvolvimento dessa atividade próximo a rios e lagos (DORES, DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

A contaminação por pesticidas ocorre tanto pontualmente, como também pode atingir locais mais distantes do ponto de aplicação. Sendo assim, essa contaminação pode causar danos não só no local onde é aplicado, mas também em regiões mais afastadas devido à movimentação do pesticida que pode ser transportado pela água por meio do escoamento superficial, lixiviação e até mesmo para a atmosfera (SILVA; FAY, 2004; NOGUEIRA, 2008).

Considerando os prejuízos que o uso intensificado dessas substâncias podem causar aos recursos hídricos e organismos vivos, o presente estudo foi desenvolvido como parte do projeto *Nutrientes e Pesticidas nas águas superficiais das principais bacias do Pantanal setentrional: uma abordagem integrada* (Projeto Fapemat nº 840905/2009) que visa a análise e modelagem dos padrões espaço-temporais de nutrientes e pesticidas nas águas superficiais nas Bacias do Rio Cuiabá e São Lourenço, duas das principais bacias de contribuição do Pantanal Mato-grossense.

Dessa maneira, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a contaminação por pesticidas usados nas culturas plantadas ao longo da área de drenagem do Rio Cuiabá e São Lourenço no Estado de Mato Grosso, e por objetivos específicos:

- ✓ Selecionar os pesticidas a serem analisados;
- ✓ Determinar resíduos dos pesticidas selecionados em amostras mensais de águas superficiais e sedimento de fundo coletadas nos rios Cuiabá e São Lourenço;

- ✓ Validar método para análise de glifosato em água superficial por cromatografia de troca-iônica;
- ✓ Comparar os resultados obtidos com a legislação vigente;
- ✓ Discutir a distribuição e ocorrência dos pesticidas nas duas matrizes estudadas com relação às propriedades físicas e químicas dos pesticidas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Pesticidas: definição e classificação

Pesticidas, agrotóxicos, defensivos agrícolas, praguicidas, biocidas, venenos são algumas das inúmeras denominações relacionadas a um grupo de substâncias químicas utilizadas para prevenir, destruir ou repelir qualquer praga ou planta daninha.

No Brasil, a partir da Constituição Federal de 1988, o termo defensivo agrícola foi substituído por agrotóxico. Mais que uma simples mudança na terminologia, este termo colocou em evidência a toxicidade dessas substâncias para o meio ambiente e para a saúde humana. Conforme o decreto nº 4.074 de 2002 (BRASIL, 2002), vigente no Brasil, que regulamenta a lei 7.802 de 1989 (BRASIL, 1989), o termo agrotóxico é definido como:

“produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; e também substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”.

Embora a legislação utilize o termo agrotóxico, o presente estudo faz uso do termo pesticida considerando sua maior utilização na comunidade científica.

Os pesticidas são substâncias que matam ou controlam um organismo indesejável (BAIRD; CANN, 2011). Essas substâncias são divididas em classes conforme seu organismo alvo (Tabela 1), sendo que os maiores grupos são os inseticidas, herbicidas e fungicidas. Podem ainda ser classificados de acordo com a sua estrutura química tais como organoclorados, organofosforados, triazinas, carbamatos, piretróides, organonitrogenados, benzimidazóis, entre outros.

Os organoclorados pertencentes à primeira geração apresentam propriedades físicas e químicas que lhes confere alta persistência e bioacumulação em sedimentos e organismos vivos. Devido a essas propriedades, diversos pesticidas organoclorados foram banidos de muitos países e são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs) (JONES; VOOGT, 1999). No Brasil, a comercialização, o uso e a distribuição de alguns pesticidas organoclorados destinados à agropecuária foram proibidos pela Portaria nº 329/1985 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 1985).

Tabela 1. Pesticidas e seus alvos.

Tipo de pesticida	Organismo - alvo
Acaricida	Ácaros
Algicida	Algas
Avicida	Pássaros
Bactericida	Bactérias
Desinfetante	Micro-organismos
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas de insetos
Moluscicida	Caracóis, lesmas
Nematicida	Nematóides
Piscicida	Peixes
Raticida	Roedores
Cupicida	Cupins

Fonte: BAIRD, 2011

2.2. Dinâmica dos Pesticidas no Ambiente

Depois da aplicação de um pesticida, vários processos físicos, químicos, e biológicos determinam seu comportamento. O destino de pesticidas no ambiente é governado por processos de retenção (adsorção, absorção), de transformação (decomposição, degradação) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial), e por interações desses processos. Além da variedade de processos envolvidos no comportamento dos pesticidas, muitos fatores podem afetar a cinética desses processos (SPADOTTO; FILIZOLA; GOMES, 2001). Assim, no solo, os pesticidas podem ser degradados pelos microrganismos, podem ser sorvidos às partículas do solo ou com a ação das chuvas, lixiviar pelo perfil do solo até atingir as

águas subterrâneas ou atingir as águas superficiais devido ao processo de escoamento superficial (Figura 1).



Figura 1. Dinâmica dos pesticidas no ambiente
(Fonte: Adaptado de Dores e De-Lamonica-Freire, 1999.).

Ao ser inserido no ambiente, um pesticida pode sofrer processos de transformação já na atmosfera (degradação fotoquímica) e também pode ser transportado para áreas distantes do local de aplicação devido à deriva. Do ponto de aplicação, eles podem ser mobilizados pelas partículas do solo e transportados para os corpos d'água superficiais, representando assim uma ameaça para o ambiente aquático (WITTMER et al., 2010).

Na atmosfera, os pesticidas podem estar presentes na fase gasosa, adsorvidos na superfície das partículas sólidas ou dissolvidos em gotículas de água (GRYNKIEWICZ et al., 2001). Os mesmos podem retornar ao solo, recursos hídricos superficiais e vegetação pela deposição seca de partículas ou deposição úmida por precipitação. Na água de chuva, eles podem atingir os ambientes aquáticos e terrestres, causando danos ecotoxicológicos e toxicológicos. Assim, a precipitação pode ser responsável tanto pela redução da carga atmosférica de poluentes, bem como pela contaminação dos compartimentos que recebem esse material (solo, água, vegetação) (MALIK; SINGH; SINGH, 2007).

A avaliação do comportamento dos pesticidas no ambiente é complexa, considerando os diversos fatores que podem interferir na sua dinâmica, tais como, temperatura, precipitação, radiação solar, ventos, tipo de solo, topografia, vegetação existente, práticas de manejo e propriedades físicas e químicas dos pesticidas, como pressão de vapor, solubilidade em água e tempo de meia vida (HAPEMAN et al., 2003).

Alguns dos principais processos determinantes para a dinâmica dos pesticidas no meio ambiente estão representados na Figura 1 e são descritos a seguir.

2.2.1. Sorção

O termo sorção é utilizado para descrever o processo de retenção de moléculas orgânicas às partículas sólidas, pelo fato de não se saber se está ocorrendo o fenômeno de adsorção, absorção, precipitação ou partição hidrofóbica (BOUCHARD et al., 1989). A intensidade desse processo pode variar em função das diferentes propriedades físicas e químicas do solo e da substância (SILVA; FAY, 2004). Essas propriedades definem a quantidade de moléculas presente na solução do solo e determinam a persistência, lixiviação, mobilidade e biodisponibilidade destas no meio (SOUZA; BOEIRA; GOMES, 2000).

O processo de sorção é dependente principalmente das características químicas do pesticida, das propriedades do solo como um todo e de seus constituintes individualmente, como conteúdo e tipo de matéria orgânica, argilas, óxidos e pH da solução do solo (TRAGHETTA et al., 1996; WAUCHOPE et al., 2002).

2.2.2. Lixiviação

A lixiviação consiste no transporte de solutos para camadas subsuperficiais, através do qual os constituintes (elementos solúveis ou partículas suspensas) são transportados ao longo do perfil do solo pela ação da água de percolação ou pelas fraturas de solos e rochas (SILVA; FAY, 2004).

Devido à possibilidade de infiltração até camadas mais profundas do solo, atingindo assim o lençol freático (SCORZA, 2007), a lixiviação tem sido apontada como a principal causadora da contaminação da água subterrânea (FLURY, 1996). Esse movimento pode ocorrer pela percolação das moléculas no solo ou pelas fraturas de solos e rochas (FILIZOLA et al., 2002).

Por muitos anos, a mobilidade dos pesticidas foi identificada como característica-chave na avaliação do potencial de lixiviação exigindo o uso de informações tais como o coeficiente de sorção para ordenar o potencial de mobilidade de pesticidas no solo. Entretanto, mobilidade por si só não constitui bom indicador de lixiviação e de potencial de contaminação de água subterrânea. A combinação mobilidade/persistência é que determina se o composto será degradado durante seu tempo de permanência na zona saturada do solo (SPADOTTO, 2002).

De acordo com Silva e Fay (2004), além das propriedades físicas e químicas dos pesticidas, diversos fatores exercem influência sobre a lixiviação dessas substâncias, tais como características do solo (textura, estrutura e quantidade de matéria orgânica e argila), fatores climáticos (índice pluviométrico e temperatura da região), profundidade do lençol freático e o modo de aplicação e ação de um pesticida são fatores importantes quando se trata de lixiviação, uma vez que os pesticidas que têm como alvo a superfície do solo, são mais facilmente lixiviados do que os aplicados em folhas. Entretanto, de uma maneira geral, há maior lixiviação quando as substâncias têm maior solubilidade em água (GUIMARÃES, 1987) e menor sorção às partículas do solo.

2.2.3. Escoamento Superficial

O escoamento superficial tem origem, fundamentalmente, nas precipitações. Ao chegar ao solo, parte da água se infiltra e parte se escoia pela superfície. O escoamento superficial ocorre quando a água de chuva ou irrigação entra em contato com o solo a uma taxa maior do que sua capacidade de absorção. Dependendo da solubilidade, a água escoada pode carrear os pesticidas aplicados ao solo, através da dissolução dos compostos na fase aquosa e/ou ainda através do carreamento das partículas de solo contendo os compostos sorvidos (SILVA; FAY, 2004).

O pesticida quando transportado pela água da chuva ou irrigação que escoia superficialmente é levado para partes mais baixas da topografia, podendo chegar até rios, lagos, córregos e açudes. Esse processo tem sido considerado como um dos principais meios de contaminação de rios e lagos (GAYNOR et al., 1992; LERCH; BLANCHARD, 2003), podendo também contaminar as águas subterrâneas nas áreas de recarga (SILVA; FAY, 2004).

Essa movimentação é influenciada pela taxa de aplicação dos pesticidas, pelas propriedades físicas e químicas das moléculas e do solo, pelo tempo que decorre antes que ocorra a erosão seguindo a aplicação, pela quantidade de precipitação e taxa de

infiltração e ainda pela topografia do terreno e tipo de cobertura vegetal. A deposição das partículas carregadas pela movimentação da água, seja no escoamento superficial ou em cursos d'água, é o resultado final do transporte de massa superficial, a qual é influenciada pela velocidade da força carreadora (água ou vento) e o tamanho da partícula em que as moléculas do pesticida podem estar sorvidas (PRATA; LAVORENTI, 2002).

Durante o início do período das chuvas, quando o solo possui baixa umidade, os pesticidas solúveis em águas podem ser mais rapidamente distribuídos. Nesse caso, o tempo de empocamento de água na superfície é longo, retardando o escoamento superficial, favorecendo dessa forma o aumento da concentração do produto no perfil do solo (SILVA; FAY, 2004).

2.3.4. Degradação

A degradação de um pesticida é um processo que consiste em desdobrar sua estrutura molecular em componentes menores ou mais simples por meio bióticos ou abióticos. Esses subprodutos tendem a diminuir a toxicidade da molécula do pesticida, embora possa, também, resultar em componentes mais tóxicos que o composto original (CORRÊA, 2005). Por exemplo, a biodegradação do glifosato em amostras de solo produz o metabólito aminometilfosfônico (AMPA), que apresenta toxicidade ao homem superior ao produto que o originou (DE ARAÚJO, 2002).

Ao atingirem o solo, a degradação dos pesticidas pode acontecer por via química, microbiológica e fotoquímica. A degradação química ocorre devido a diversas reações como hidrólise, oxidação e redução, sendo todas estas influenciadas pelo pH e condições ambientais. A fotodegradação consiste na quebra da molécula pela ação da radiação solar (fotólise) e está intimamente relacionada à estrutura química da molécula, intensidade e duração da luz solar. Já a degradação biológica, considerada a mais relevante dentre todos os processos de degradação, ocorre quando os microrganismos do solo consomem ou quebram as moléculas dos pesticidas, influenciada pelos fatores ambientais (pH, umidade e temperatura) e o conteúdo de matéria orgânica (WOLFE, 1990; CARBO, 2003).

A degradação é quantificada pelo tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) dos pesticidas, medida do tempo necessário para que a concentração do pesticida seja reduzida à metade de seu valor original (PLESE et al., 2005). Não existe um valor único para a

meia-vida de pesticidas e sua determinação é fortemente influenciada pelas condições ambientais (solo, local, clima, atividade biológica, entre outras). Assim, o tempo de meia vida para um composto não é constante.

2.2.4. Volatilização e Transporte para Atmosfera

O transporte do pesticida na atmosfera é também um importante meio da sua distribuição no ambiente. A ocorrência de um pesticida na atmosfera pode ocorrer por volatilização direta, co-vaporização com a água e associação ao material particulado carregado com o vento. A volatilização pode ocorrer durante ou após a aplicação, a partir das superfícies das plantas, na superfície e na matriz do solo, assim como na superfície e na coluna d'água (SPADOTTO, 2006), e atingir locais distantes do ponto de aplicação devido ao transporte pela atmosfera (GIL; SINFORT, 2005).

A deriva, que é o transporte do pesticida pelo vento durante a aplicação, é um dos problemas mais comuns, podendo ser carregados a grandes distâncias, sendo diluído na atmosfera e vindo a precipitar em áreas distantes do local de aplicação podendo ser também uma via de contaminação de águas superficiais (SILVA; FAY, 2004; SPADOTTO, 2006).

Estudos têm comprovado que a perda de pesticidas por volatilização pode, em alguns casos, chegar a 90% do total aplicado, sendo aquelas moléculas presentes na superfície do solo as mais susceptíveis (WERF, 1996). A consequência disso, é a detecção de resíduos de pesticidas em lugares distantes do local de aplicação, como é o caso da detecção de resíduos de pesticidas organoclorados em regiões polares e ilhas isoladas. Embora esses compostos tenham sido usados em maior parte em regiões mais próximas do Equador, praticamente todos os organoclorados foram detectados no ambiente Ártico, especialmente o endossulfam (WEBER et al., 2010; BAEK et al., 2011).

O potencial de volatilização de um pesticida geralmente pode ser estimado pelas suas propriedades químicas, como a estrutura, o peso molecular e, principalmente, a pressão de vapor (Pv). A pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor em equilíbrio com um líquido, a uma determinada temperatura. Assim, quanto maior a pressão de vapor, mais provável que um líquido se vaporize.

2.3. Propriedades Físicas e Químicas dos Pesticidas

As propriedades físicas e químicas de cada pesticida possibilitam prever o seu comportamento no meio ambiente. Dependendo de suas características, os pesticidas podem permanecer em diferentes compartimentos ambientais, tais como atmosfera, solo, água de superfície e subterrânea (CABRERA; COSTA; PRIMEL, 2008). As principais propriedades físicas e químicas determinantes do comportamento dos pesticidas no meio ambiente são descritas a seguir.

2.3.1. Coeficiente de sorção ao solo (K_d)

Como já citado anteriormente o termo sorção é utilizado para descrever o processo de retenção de moléculas orgânicas às partículas sólidas, incluindo adsorção, absorção, precipitação ou partição hidrofóbica (BOUCHARD et al., 1989).

A sorção de pesticidas pelos constituintes do solo controla a quantidade dessas moléculas presentes na solução do solo e influencia na sua persistência, mobilidade e biodisponibilidade no meio (SOUZA; BOEIRA; GOMES, 2000).

A avaliação da sorção é feita normalmente por meio da estimativa do coeficiente de sorção linear (K_d) ($L\ kg^{-1}$). O K_d é um parâmetro importante para determinação da mobilidade de um pesticida, isto é, indica o potencial de lixiviação dessas substâncias (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 1999). Uma elevada sorção geralmente indica baixa mobilidade.

A determinação do K_d é feita pela relação entre as concentrações dos pesticidas em solução (C_{sol}) e aquelas sorvidas ao solo (C_s) ($K_d=C_s/C_{sol}$) após um período de equilíbrio. Às vezes, o K_d não é suficientemente exato para descrever a sorção de um pesticida em uma faixa mais ampla de concentrações, sendo portanto descritas por isotermas após determinação do K_d em diferentes concentrações iniciais do pesticida em solução.

Conforme Silva e Fay (2004), o principal mecanismo de adsorção envolve a interação entre o pesticida e a matéria orgânica do solo. Para um dado pesticida, o coeficiente de sorção específico do solo, K_d , é diretamente proporcional ao conteúdo de carbono orgânico. Dessa maneira levou-se à definição do coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico, K_{oc} [$K_{oc} = (K_d/C_{org}).100$]. Assim, o K_{oc} para um determinado pesticida seria essencialmente independente do tipo de solo (WAGENET; RAO, 1990).

Os valores de K_d são inerentes à combinação das características químicas e físicas do solo e da concentração utilizada para o pesticida em questão. O K_{oc} , por sua vez, permite a comparação da sorção entre diferentes solos e é o coeficiente mais utilizado em métodos de classificação da mobilidade e em modelos de simulação do comportamento de pesticidas no solo (OLIVEIRA, 2001; PRATA; LAVORENTI, 2002).

Os pesticidas com valores de K_{oc} menores que 50 são considerados altamente móveis, entre 150 e 500 são moderadamente móveis e acima de 2000 levemente móveis no solo. Os pesticidas com alto K_{oc} têm baixa mobilidade devido ao longo tempo de residência na zona vadosa (RAO; ALLEY, 1993).

2.3.2. Solubilidade em água (S_w)

A solubilidade em água consiste na quantidade máxima do composto orgânico que se dissolve em água pura em uma dada temperatura e pH, afetando diretamente a capacidade sorbiva e mobilidade nos solos (REGITANO, 2002).

A solubilidade em água é um dos mais importantes parâmetros que influenciam no destino final e transporte do pesticida pela coluna de solo, pois moléculas hidrossolúveis são facilmente incorporadas no ciclo hidrológico e, por isso, apresentam maior potencial de contaminação de águas subterrâneas e/ou de superfície (LAVORENTI, 1996). Contudo, estas moléculas apresentam, em geral, baixa adsorção às partículas do solo e, desta forma, estão mais suscetíveis à degradação microbiana, podendo ser dissipadas rapidamente do ambiente (MARCONDES, 2001).

Compostos com baixa solubilidade em água tendem a se tornar fortemente absorvidos pela superfície da argila e matéria orgânica do solo, sendo disponibilizada uma pequena concentração na água do solo (ALVES; OLIVEIRA-SILVA, 2003). Entretanto, de maneira geral, quanto maior a solubilidade, maior a tendência de ocorrer transporte no ambiente (LAVORENTI et al., 2003). Por outro lado, moléculas ionizáveis são bastante solúveis em água, mas também podem se adsorver fortemente às cargas do solo, sendo menos móveis no ambiente.

2.3.3. Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow})

O coeficiente de partição octanol-água é definido como a relação entre a concentração de um pesticida na fase n-octanol (lipofílica, apolar) e sua concentração na fase aquosa (hidrofílica, polar) (REGITANO, 2002). Por uma questão de conveniência, os valores de K_{ow} são geralmente utilizados em sua forma logarítmica decimal (log

K_{ow}), dado sua magnitude ser, na maioria das vezes, muito grande, excedendo em algumas ocasiões a um milhão (GHISELLI; JARDIM, 2007).

O coeficiente de partição octanol-água é a propriedade mais importante de uma molécula que deve ser considerada nos estudos de impacto ambiental, já que é um excelente parâmetro para inferir o fator de bioconcentração de uma determinada substância química (GHISELLI; JARDIM, 2007). Pelo coeficiente octanol-água é estabelecido o balanço entre as propriedades hidrofóbicas (ou lipofílicas) e hidrofílicas da molécula, sendo que os pesticidas lipofílicos ($\log K_{ow} > 4$) tendem a se acumular tanto nos materiais lipídicos como na fração orgânica do solo. Já os hidrofílicos ($\log K_{ow} < 0$) são solúveis em água e, portanto, apresentam baixo fator de bioconcentração, baixa sorção e alta mobilidade nos solos e sedimentos (REGITANO, 2002).

2.3.4. Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$)

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) dos pesticidas refere-se à medida do tempo necessário para que a concentração do pesticida seja reduzida à metade de seu valor original (PLESE et al., 2005).

O valor do $t_{1/2}$ é fortemente influenciado pelas condições ambientais como solo, clima, atividade biológica, entre outras. Assim, o tempo de meia-vida para um composto não é constante. A maioria dos dados sobre $t_{1/2}$ dos pesticidas, reportados na literatura, foi determinada em países de clima temperado, não sendo, portanto, diretamente aplicável a países de clima tropical (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 1999). No entanto, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente, através da Portaria 84 de 1996 (BRASIL, 1996), classifica os pesticidas quanto à sua persistência no meio ambiente, baseando-se no tempo de meia-vida dessas substâncias em solo e clima tropicais (Tabela 2).

Tabela 2. Classificação da persistência de pesticidas, baseada no tempo de meia-vida dos compostos em solo de clima tropicais.

Meia-vida (dias)	Classificação
< 30	Não persistente
30-180	Medianamente persistente
180-360	Persistente
> 360	Altamente persistente

Fonte: BRASIL, 1996.

2.3.6. Pressão de vapor (PV)

A pressão de vapor refere-se à tendência de volatilização do pesticida no seu estado normal puro (sólido ou líquido), sendo função direta da temperatura (REGITANO, 2002). Esse parâmetro é importante para avaliar o transporte de pesticidas para a atmosfera e, portanto, é a propriedade da molécula utilizada para a determinação da volatilização potencial da substância (LAVORENTI, 1996).

A pressão de vapor tem forte dependência, normalmente não linear, da temperatura, e em função disso, são encontrados diferentes valores de volatilização para uma mesma molécula. Isso explica as maiores perdas por volatilização em regiões de clima tropical quando comparado aos de clima temperado (SILVA; FAY, 2004). A influência da pressão de vapor no transporte de pesticidas é demonstrada na Tabela 3.

Tabela 3. Influência da pressão de vapor no transporte de pesticidas.

Compostos com baixa pressão de vapor	Menor transporte	< Mobilidade Atmosférica < Volatilização > Persistência
Compostos com alta pressão de vapor	Maior transporte	> Mobilidade Atmosférica > Volatilização < Persistência

Fonte: SILVA; FAY, 2004.

$P_v < 1 \times 10^{-6} \text{ mPa} =$ não volátil. $1 \times 10^{-4} \text{ mPa} < P_v < 1 \times 10^{-6} \text{ mPa} =$ volatilidade intermediária. $P_v > 1 \times 10^{-4} \text{ mPa} =$ volátil.

2.3.7. Constante da lei de Henry (K_H)

Esta constante leva em conta o peso molecular, a solubilidade e a pressão de vapor, e indica o grau de volatilidade de um composto químico em uma solução; é um coeficiente de partição ar-líquido ou vapor-líquido (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

A volatilização a partir da água, isto é, a partição de uma substância entre a solução aquosa e a atmosfera, está sujeita à Lei de Henry. Essa lei afirma que, em equilíbrio, a concentração de um produto químico no estado de vapor tem uma relação constante com a concentração na solução aquosa. Em relação a este processo, os pesticidas podem ser classificados em dois grupos, de acordo com a sua Constante de Henry (K_H): aqueles com valores de $K_H > 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ desaparecem rapidamente a partir do solo, e os com valores de $K_H < 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$, tendem a acumular-se na

superfície do solo, uma vez que a camada de ar estacionário atua como uma barreira (NAVARRO et al., 2007).

Para compostos orgânicos com baixa solubilidade em água, a constante da Lei de Henry pode ser aproximada à relação da pressão de vapor do composto pela sua solubilidade em água. A constante da Lei de Henry descreve adequadamente o coeficiente de partição ambiental ar-água para concentrações relativamente baixas ($<0,01 \text{ mol L}^{-1}$), que normalmente é o caso de moléculas orgânicas presentes no ambiente (SILVA; FAY, 2004).

2.4. Legislação sobre Pesticidas

Os pesticidas têm sido considerados potenciais contaminantes dos recursos hídricos, e em regiões onde a base econômica é a agricultura, nas quais essas substâncias são intensivamente utilizadas para aumentar a produtividade, há uma preocupação ainda maior relacionada à vulnerabilidade das águas superficiais e subterrâneas.

Pela legislação brasileira, o controle dos níveis máximos de pesticidas permitidos em água potável para consumo humano é de responsabilidade do Ministério da Saúde por meio da Portaria n. 2914 de 2011 (BRASIL, 2011), enquanto que o controle da qualidade das águas superficiais e subterrâneas é de responsabilidade do Conselho Nacional do Meio Ambiente, por meio das Resoluções n. 357 de 2005 (BRASIL, 2005) e n. 396 de 2008 (BRASIL, 2008), respectivamente. Embora as legislações vigentes no Brasil estipulem valores máximos permitidos para pesticidas em água, somente algumas moléculas com registro para o uso no país são contempladas.

Os Estados Unidos, através da Agência de Proteção Ambiental (EPA, 2004) e a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2008) também apresentam valores recomendados para pesticidas em água de consumo humano. Na Tabela 4 estão apresentadas apenas substâncias monitoradas no presente estudo.

Tabela 4. Concentrações máximas permitidas ($\mu\text{g L}^{-1}$) para alguns pesticidas em água, de acordo com as legislações brasileira e internacional.

Pesticidas	Portaria n° 2914/2011 ¹	Resolução n° 357/2005 ²	Resolução n° 396/2008 ³	EPA 2004 ⁴	WHO 2008 ⁵
Atrazina	2	2	2	3	2
Carbendazim	120	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Carbofurano	7	n.c.	7	40	7
Cipermetrina	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
Clomazona	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
Clorpirifós	30	n.c.	30	n.c.	30
Diurom	90	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Endossulfam (α + β + sulfato)	20	0,056	20	n.c.	n.c.
Glifosato	500	65	500	700	n.c
Imidacloprid	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
λ cialotrina	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
Malationa	n.c.	0,1	190	n.c.	n.c.
Metolaclo-ro	10	10	10	n.c.	10
Metomil	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
Metribuzim	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
Parationa metflica	9	0,04	n.c.	n.c.	n.c.
Permetrina	20	n.c	20	n.c	n.c
Piraclostrobina	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
Tebuconazol	180	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Thiametoxam	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
Trifluralina	20	0,2	20	n.c.	20

¹Ministério da Saúde. Portaria n° 2914, de 12 de dezembro de 2011; ²Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 357 de 17 de março de 2005; ³Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 396 de 03 de abril de 2008; ⁴EPA - National Primary Drinking Water Regulations; ⁵WHO - Guidelines for drinking-water quality: Recommendations; n.c. - não contemplado.

A Comunidade Européia (COMUNIDADE EUROPÉIA, 1998) determina os limites máximos permitidos em água destinada ao consumo humano, para os pesticidas individualmente ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) e para a soma total destes ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$). No entanto, desconsidera as características eminentes a cada molécula e os seus respectivos potenciais de contaminação, já que o limite estabelecido é o mesmo para todas as substâncias.

Quanto a sedimentos de fundo de rio, não há no Brasil nenhuma normativa que determine limites para pesticidas. Na Holanda, uma metodologia foi aplicada como estimativa para avaliação de risco de contaminação por compostos com um potencial de envenenamento secundário em água, sedimentos e solo, estabelecendo concentrações máximas admissíveis para cerca de 150 substâncias orgânicas, incluindo pesticidas, que serviu de base para o governo holandês definir padrões de qualidade de água (IQA), bem como para avaliar a qualidade ambiental dos corpos d'água e outros fins de política

ambiental (CROMMENTUIJN et al., 2000). Dos pesticidas estudados no presente trabalho apenas o clorpirifos e o endossulfam foram avaliados no estudo da Holanda, onde são consideradas concentrações máximas admissíveis de $1,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ para clorpirifós e $0,026 \mu\text{g kg}^{-1}$ para o endossulfam.

Ressalta-se ainda que a legislação brasileira e regulamentações citadas não contemplam a grande maioria das substâncias estudadas neste trabalho.

2.5. Resíduos de Pesticidas em Água: Metodologia e Validação

Diante do grande consumo de pesticidas atualmente, como o glifosato, por exemplo, cujo consumo estimado no Brasil chega a 200 milhões de litros por ano, e da periculosidade destas substâncias à saúde humana e ao meio ambiente, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos analíticos exatos, precisos e de baixo custo que visem a sua determinação.

Qualquer que seja a técnica analítica adotada, esta deve oferecer resultados confiáveis, precisos e exatos. Para garantir que isso ocorra, dois parâmetros são fundamentais, a qualidade das medidas instrumentais e a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no procedimento. Deste modo, uma maneira de assegurar que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, é submetendo-o a um processo de avaliação denominado validação (RIBANI et al., 2004).

A validação de um método analítico envolve um procedimento que prova que o método fornece os resultados esperados com credibilidade, precisão e exatidão adequadas (LANÇAS, 2004). Pelo processo de validação, é possível assegurar a credibilidade da metodologia adotada, sendo mencionado por alguns autores como o processo que fornece uma evidência documentada de que o método realiza aquilo para o qual é indicado (UNITED STATES PHARMACOPEIA CONVENTION, 1999).

Os parâmetros normalmente utilizados para validação de métodos analíticos são seletividade, linearidade, intervalo de aplicação, precisão, exatidão e limites de detecção e limite de quantificação. Esses parâmetros servem como indicadores quantitativos do bom desempenho dos procedimentos analíticos (RIBANI et al., 2004).

A seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que possam interferir na sua determinação em uma amostra complexa. Pode ser obtida comparando a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com essa

substância (padrão). Nesse caso, nenhum interferente deve eluir no mesmo tempo de retenção da substância de interesse.

A linearidade de um método expressa a faixa na qual o sinal analítico, denominado variável dependente y_i , é linearmente proporcional à sua concentração, denominada variável independente x_i , sendo a equação matemática que descreve esta dependência conhecida como curva analítica ou curva de calibração (RIBEIRO et al, 2008). A linearidade corresponde, então, à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação (UNITED STATES PHARMACOPEIA CONVENTION, 1999).

A eficiência de um método analítico é avaliada pela exatidão, que representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro, e pela precisão, parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma mesma amostra. A exatidão e a precisão de um procedimento analítico são usualmente expressas como a estimativa da porcentagem de recuperação e do desvio padrão ou coeficiente de variação de uma série de medidas, respectivamente.

Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência, comparação de métodos, ensaios de recuperação com amostras fortificadas e adição de padrão (RIBANI et al., 2004).

A precisão avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas na mesma amostra, sendo determinada pelo coeficiente de variação (CV) (BRITO et al., 2003).

Em análise de resíduos de pesticidas, um método analítico é considerado eficiente quando a recuperação do analito encontra-se na faixa de 70-120% e é considerado preciso quando o coeficiente de variação (CV), entre as amostras replicatas, não ultrapassa 20% (THIER; ZEUMER, 1987). Entretanto, quando baixos níveis dos analitos estão presentes na amostra, esses valores podem ser aumentados, podendo o intervalo de recuperação ser de 40 a 120% (ASSOCIATION OF ANALYTICAL CHEMISTRY, 1993) e o coeficiente de variação igual a 45% (WOOD, 1999).

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (ANVISA, 2003).

O LD pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído, método baseado em parâmetros da curva analítica.

O método visual é utilizado para determinar o limite de detecção utilizando a matriz com adição de concentrações conhecidas da substância de interesse, de tal modo que se possa distinguir entre ruído e sinal analítico pela visualização da menor concentração visível (detectável). Este procedimento também pode ser feito através do instrumento especificando parâmetros de detecção no método de integração.

O método da relação sinal-ruído pode ser aplicado somente em procedimentos analíticos que mostram o ruído da linha de base. Para determinar a relação sinal-ruído, é feita a comparação entre a medição dos sinais de amostras em baixas concentrações conhecidas do composto de interesse na matriz e um branco (matriz isenta do composto de interesse) destas amostras. Assim, é estabelecida uma concentração mínima na qual a substância pode ser facilmente detectada. A relação sinal-ruído pode ser de 3:1 ou 2:1, proporções geralmente aceitas como estimativas do limite de detecção.

Pelo método baseado em parâmetros da curva analítica o limite de detecção (LD) pode ser expresso pela equação 1:

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad [1]$$

onde s é a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação e S é a inclinação (“slope”) ou coeficiente angular da curva analítica (RIBANI et al., 2004).

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental (ANVISA, 2003).

Os mesmos critérios de LD são adotados para o LQ, utilizando a relação 10:1, ou seja, o LQ pode ser calculado utilizando o método visual, a relação sinal-ruído ou a relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta (s) (que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação) e a inclinação da curva analítica (S), em níveis próximos ao LQ, a partir da equação 2 (RIBANI et. al, 2004):

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad [2]$$

Conforme Thier e Zeumer (1987), o limite de detecção de um método (LDM) é caracterizado pelo menor valor de concentração do analito na amostra para o qual um

determinado método analítico produz um sinal, cujo valor difere com 95% de probabilidade daquele da amostra testemunha. Uma substância é considerada detectada quando o valor da concentração encontrado na matriz é maior do que o LDM. O limite de quantificação do método (LQM) é definido em análise de resíduos como o menor valor de concentração do analito na amostra estudada, que satisfaça três condições:

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

Segundo esses mesmos autores, o LD do método pode ser estimado a partir dos resultados de um estudo de recuperação, utilizando as equações 3 e 4:

$$LD = \frac{2 \times t_{f,95} \times \sigma_{comb}}{S} \quad [3]$$

$$\sigma_{comb} = \sqrt{\frac{(m-1)\sigma_A^2 + (n-1)\sigma_B^2}{m+n-2}} \quad [4]$$

Sendo:

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

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

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

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

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

S - sensibilidade do método analítico, estimado pela razão entre as médias das concentrações obtidas no estudo de recuperação no menor nível de fortificação e a concentração do menor nível de fortificação.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Descrição da área de Estudo

O Estado de Mato Grosso tem em seu território as principais nascentes de três grandes bacias hidrográficas brasileiras: Amazônica (592.382 km²), Araguaia-Tocantins (132.238 km²) e a Platina (176.800 km²). Esta última, que em Mato Grosso é denominada de bacia do Alto Paraguai (BAP) se estende até o Estado de Mato Grosso do Sul (Figura 2) e pode ser dividida nas sub-bacias dos rios Paraguai, São Lourenço/Vermelho, Itiquira/Correntes (FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DE MATO GROSSO, 2002; LIMA, 2001).

Bacia Hidrográfica é definida como uma área drenada por um rio e seus afluentes, de forma que todo volume de água que flui do sistema é descarregado através de um rio principal, e é limitada periféricamente por divisores de água (unidades topográficas mais elevadas), representando um sistema aberto, onde a água e seus nutrientes fluem continuamente através de seus limites. Uma sub-bacia constitui-se uma unidade menor da bacia hidrográfica, composta por um rio principal, pelos rios e córregos que o formam, lagos, solos, subsolo, atmosfera, fauna, flora e atividades humanas, cujas relações determinam o seu uso efetivo e interferem na qualidade e quantidade de água disponível (MORENO; HIGA, 2005).

Considerando essa definição, a área de estudo no presente trabalho corresponde à bacia hidrográfica do rio Cuiabá, considerando, o rio São Lourenço como sendo uma sub-bacia do rio Cuiabá e dessa maneira foram selecionados também para o estudo alguns dos principais afluentes do São Lourenço, são eles: o rio Tenente Amaral, Vermelho e Ponte de Pedra (Figura 2).

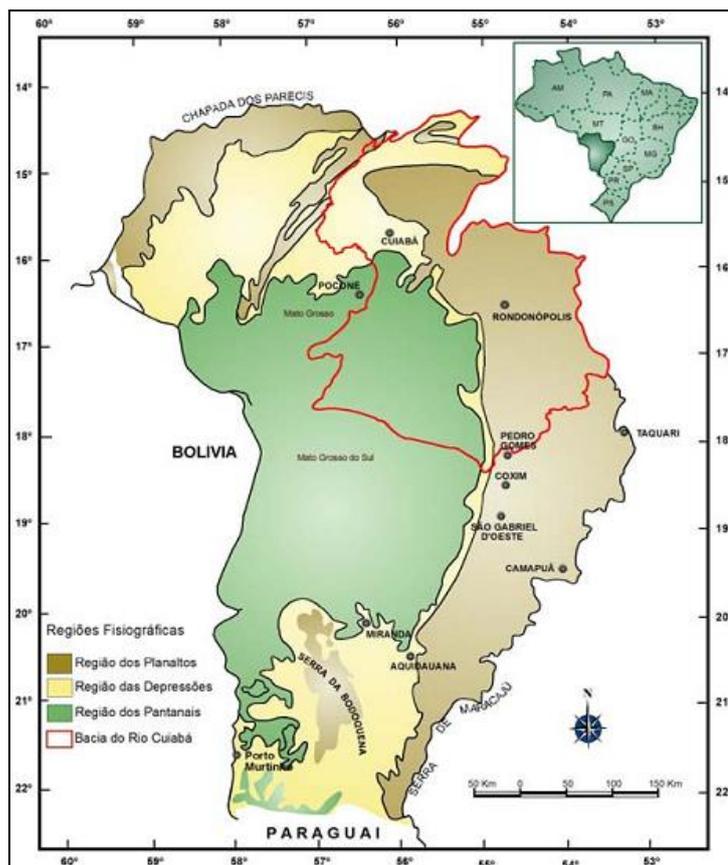


Figura 2. Localização da bacia do rio Cuiabá na Bacia do Alto Paraguai (ANA, 2003).

Localizada entre as coordenadas geográficas 14°18' e 17°00' de latitude Sul e 54°40' e 56°55' de longitude Oeste, em Mato Grosso, a bacia hidrográfica do Rio Cuiabá é formada pelo rio Cuiabá e também por seus afluentes, como os rios: Marzagão, Manso, Acorizal, Coxipó-Açú, Coxipó, Coxipó-Mirim, Aricá Açú, Aricá Mirim, Mutum e São Lourenço pela margem esquerda, e pela margem direita o Chiqueirão, Jangada, Espinheiro e Piraim; englobando os municípios de Acorizal, Alto Garças, Barão de Melgaço, Campo Verde, Chapada dos Guimarães, Cuiabá, Dom Aquino, Guiratinga, Itiquira, Jaciara, Jangada, Juscimeira, Nobres, Nossa Senhora do Livramento, Nova Brasilândia, Pedra Preta, Planalto da Serra, Poconé, Poxoréo, Rondonópolis, Rosário Oeste, Santo Antônio do Leverger, São José do Povo, São Pedro da Cipa e Várzea Grande (SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE, 2010). O Rio Manso é um dos principais afluentes do Rio Cuiabá e devido à construção da Hidroelétrica do Manso contribuiu, desde sua instalação em 2000, para a regularização da vazão do rio Cuiabá.

Com uma extensão de 919 km e ocupando uma bacia de drenagem de cerca de 100 000 km² o rio Cuiabá nasce no município de Rosário Oeste, nas encostas da Serra Azul, tendo como principais formadores os rios Cuiabá da Larga e Cuiabá do Bonito, sendo o primeiro considerado sua nascente principal, por ser o mais extenso. Após a confluência desses rios, recebe o nome de Cuiabazinho e, somente após o encontro com o Manso, recebe a denominação de rio Cuiabá (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2003).

Na parte superior da bacia (cotas acima de 200 m), encontra-se a região denominada de Planalto, com declividade dos rios superior a 6 cm km⁻¹, fluxo predominantemente no sentido horizontal e com tempo de resposta de horas ou de poucos dias, na relação entre precipitação-vazão. Na sua parte inferior (cotas abaixo de 200 m), encontra-se a planície que é uma grande área de terra alagável, constitui uma área de pequena declividade (1 a 3 cm km⁻¹), razão pela qual o escoamento é lento, formando-se grandes áreas de inundação no período de chuvas. Esta região encontra-se na cota média de 100 m e é chamada de Pantanal. Ao adentrar a planície pantaneira, as águas do Cuiabá definem vazantes, corixos e baías, marcando a paisagem pantaneira. Os principais rios que nascem no Planalto e escoam no sentido do Pantanal são o próprio Paraguai, nas suas cabeceiras, o Cuiabá, o São Lourenço, o Itiquira, o Taquari, o Negro, o Aquidauana e o Miranda (SECRETARIA DO ESTADO DO MEIO AMBIENTE, 2010).

Os usos da água na bacia estudada consistem no abastecimento público e rural, industrial, agrícola, geração de energia, dessedentação de animais, diluição dos despejos, pesca, piscicultura, navegação e lazer (ECOPLAN ENGENHARIA, 2003).

A maior interferência sofrida pelo rio Cuiabá vem das cidades de Cuiabá e Várzea Grande, onde se dá uma significativa utilização das águas que drenam a bacia, uma vez que ambas somam 68% da população total da bacia (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2003). A ocupação eminentemente urbana desses municípios resultou em um incremento da demanda nos diversos usos das águas do rio Cuiabá e consequente aumento das cargas orgânicas, de nutrientes e de coliformes gerados pelos esgotos domésticos, bem como das contribuições de fontes difusas ligadas às atividades agrícolas e de criações de animais nas pequenas propriedades rurais (LIMA, 2001).

O Estado de Mato Grosso é conhecido no cenário nacional pelo seu dinamismo econômico, oriundo das variadas formas de uso e ocupação do seu território. Desenvolve atividades econômicas no ramo agropecuário se caracterizando como o

maior produtor de grãos do Brasil. As ações de desenvolvimento no Estado criaram uma rede que pode ser notada através dos centros polarizadores (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2007).

O principal centro polarizador da bacia do rio Cuiabá é a capital de Mato Grosso, Cuiabá, importante centro comercial, industrial, político e financeiro que exerce influência nas demais cidades do estado. Com os municípios de Várzea Grande, Nossa Senhora do Livramento e Santo Antônio do Leverger forma uma região na área centro-sul do Estado, denominada Baixada Cuiabana. Essa região apresenta alta taxa de antropização pelas atividades econômicas, incorpora 40% da produção industrial do Estado e 1/3 da população mato-grossense. Destaca-se também o desenvolvimento da pecuária extensiva, a produção de banana nos municípios da baixada Cuiabana; e soja, algodão, arroz, feijão, milho, nos municípios de Chapada dos Guimarães e Campo Verde (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2007).

Nas proximidades das nascentes do rio Manso e seus afluentes a agricultura é uma das atividades predominantes, onde ocorrem monoculturas principalmente de soja, milho e arroz; ocorre ainda exploração de diamante e exploração de calcário em Nobres na porção nordeste; observa-se a presença de garimpo de diamante no córrego Água Fria, afluente do rio da Casca (LIBOS, 2002).

A região sudeste é caracterizada pela região de maior dinamismo do Estado, cujo polo é a cidade de Rondonópolis. Destaca-se por sua grande produção agrícola, caracterizada pelas modernas técnicas utilizadas e pela grande produtividade. Lavouras de soja, milho, algodão, trigo e cana-de-açúcar formam a paisagem desta área, que possui uso intenso de água para irrigação através dos pivôs centrais e apresenta altos índices de desmatamento. Estão presentes importantes agroindústrias que fazem o beneficiamento de parte de sua produção, destacando a cidade de Jaciara como um dos grandes produtores de cana-de-açúcar do Estado possuindo, inclusive uma usina de produção de açúcar e etanol (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2007).

No Pantanal, a principal atividade econômica desenvolvida atualmente é a criação de gado (SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE, 2010). Pela Figura 3 observa-se o uso e ocupação do solo na bacia do rio Cuiabá.

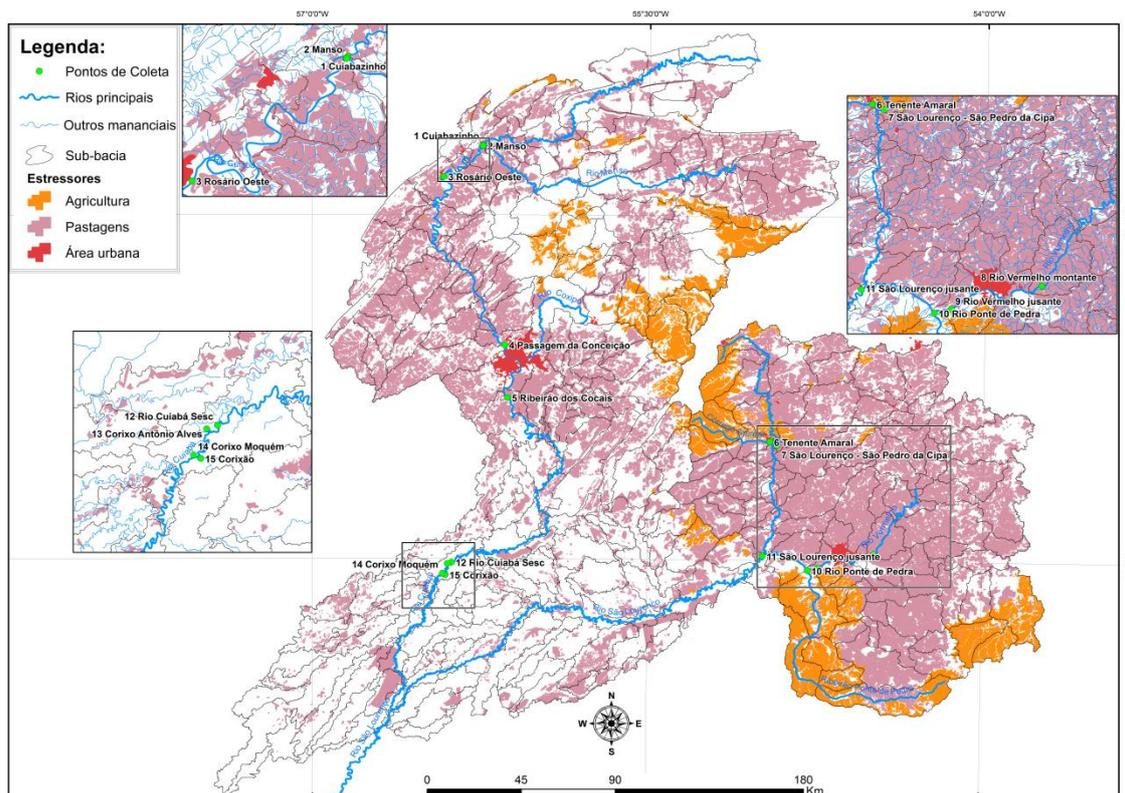


Figura 3. Uso e ocupação do solo na bacia do rio Cuiabá.

De maneira geral, dentre as atividades econômicas desenvolvidas na bacia do rio Cuiabá a agricultura e pecuária têm um papel de destaque, representando a base econômica da região (SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE, 2005).

As principais culturas plantadas ao longo da área de drenagem do Rio Cuiabá e São Lourenço no Estado de Mato Grosso, correspondem ao algodão, arroz, cana-de-açúcar, feijão, milho, soja e sorgo (Apêndice D e E). A área total plantada dessas culturas, na maioria dos municípios formadores da bacia (Tabela 5), aumentaram nos últimos quatro anos, o que demanda um aumento na quantidade de pesticidas aplicados.

Tabela 5. Área plantada total das principais culturas nos municípios pertencentes a bacia do Rio Cuiabá.

Município	Área Plantada (hectare)				
	2008	2009	2010	2011	2012
Brasil	52959308	53557841	53396971	56185016	57682184
Centro-Oeste	16082019	16211688	16954068	18166292	20223292
Mato-Grosso	8724559	8649721	9298438	9820360	11187385
Acorizal	219	215	118	163	173
Alto Garças	100105	109889	125301	106840	110239
Barão de Melgaço	146	183	173	178	173
Campo Verde	269915	262854	290705	339955	343384
Chapada dos Guimarães	19025	24688	26148	27821	30959
Cuiabá	480	610	450	620	620
Dom Aquino	114220	58909	62343	62059	66769
Guiratinga	84306	83028	84984	85040	94750
Itiquira	226667	230741	285441	271130	314356
Jaciara	63328	68262	64768	69558	77438
Jangada	1670	1190	3700	1008	600
Juscimeira	48906	51209	50665	53326	52014
Nobres	12900	10877	11665	23380	30942
Nossa Senhora do Livramento	970	925	900	850	930
Nova Brasilândia	1927	2965	2260	3420	3528
Pedra Preta	73501	74119	78070	80937	81127
Planalto da Serra	6530	10040	12505	13720	17378
Poconé	2888	5530	4870	952	4890
Poxoréo	78295	76868	81346	92082	95190
Rondonópolis	89975	99862	102640	102767	111350
Rosário Oeste	3300	2400	4850	7738	11673
Santo Antônio do Leverger	39988	154977	172704	28412	194471
São José do Povo	260	380	210	210	210
São Pedro da Cipa	2447	2507	2165	1675	1445
Várzea Grande	350	380	430	330	240
TOTAL	1242318	1333608	1469411	1374171	1644849

Fonte: IBGE, 2013.

Com relação à pluviosidade, que está fortemente relacionada ao transporte dos pesticidas no processo de lixiviação ou de escoamento superficial, a região caracteriza-se por possuir dois períodos bastante distintos de chuva e seca, sendo que o período mais chuvoso concentra-se nos meses de dezembro a março (Figura 4).

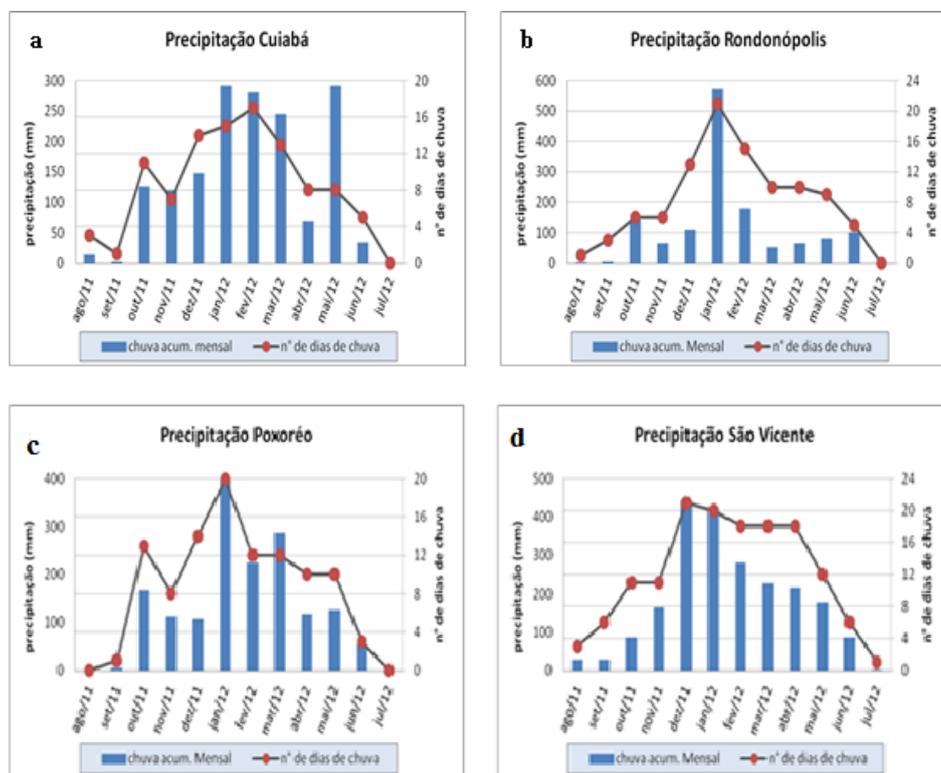


Figura 4. Precipitação e número de dias de chuva no período de agosto de 2011 a agosto de 2012 (a – Estação de Cuiabá; b – Estação de Rondonópolis; c- Estação de Poxoré; d – Estação de São Vicente) Fonte: INMET, 2012.

3.2. Pesticidas selecionados para determinação

Com base em banco de dados obtido junto ao Instituto de Defesa Agropecuária de Mato Grosso (INDEA/MT) referente ao ano de 2008 e 2009, foi feito, inicialmente, um levantamento dos pesticidas aplicados nos municípios pertencentes à área estudada (Apêndice B e C), onde verificou-se quais pesticidas estão sendo utilizados em maior frequência e quantidade, bem como quais são mais susceptíveis ao transporte superficial utilizando os critérios estabelecidos por Goss (1992).

Depois de realizado o levantamento, levou-se ainda em consideração a capacidade analítica do Laboratório de Análise de Resíduos de Biocidas do Departamento de Química da UFMT (LARB), sendo assim selecionados para análise os seguintes princípios ativos: atrazina, cipermetrina, clorpirifós, endosulfam, lambda cialotrina, malationa, metolacoloro, metribuzim, parationa metílica, permetrina e

trifuralina com determinação por cromatografia à gás acoplada com espectrometria de massas, e carbendazim, carbofurano, clomazona, diurom, imidacloprid, metomil, piraclostrobina, tebuconazole e tiametoxam com determinação por cromatografia líquida com detector UV de arranjo de diodo além do glifosato a ser analisado por cromatografia de troca iônica. Para a determinação de glifosato foi necessário realizar um procedimento de validação de metodologia enquanto para os demais foram utilizados os métodos validados publicados em Dores et al. (2006) e Nogueira (2011); Carbo et al. (2008) e Ribeiro (2012); Laabs et al. (1999) e Miranda et al. (2008).

Os pesticidas considerados para o estudo pertencem a três grupos de substâncias (fungicidas, herbicidas e inseticidas) e compreendem quatorze classes químicas (Figuras 5, 6 e 7).

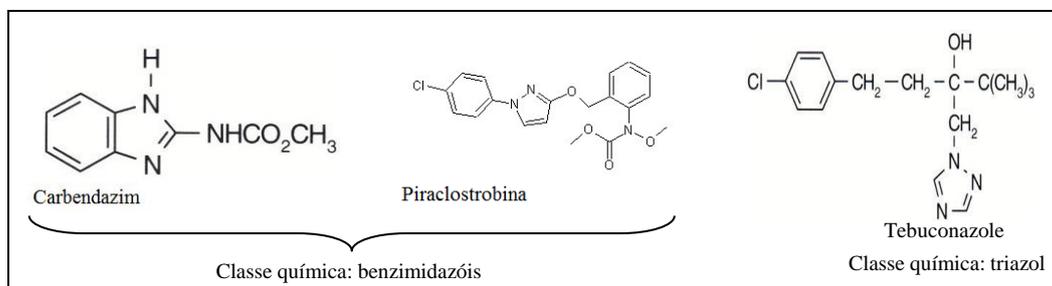


Figura 5. Estruturas e classes químicas dos fungicidas estudados.

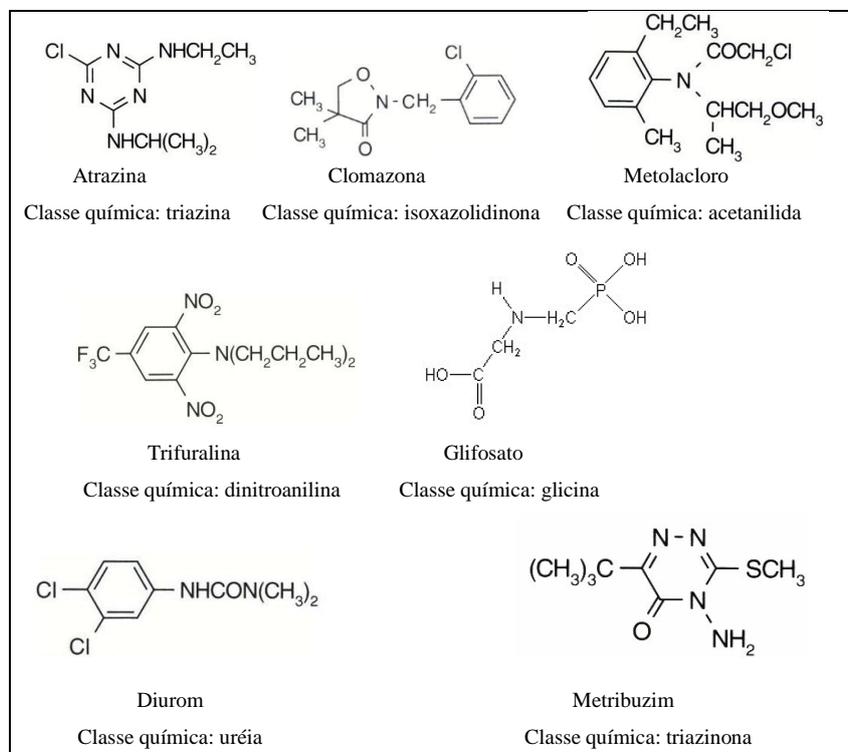


Figura 6. Estruturas e classes químicas dos herbicidas estudados.

Tabela 6. Nomenclatura dos princípios ativos estudados de acordo com a IUPAC.

	Pesticida	Nomenclatura IUPAC
Fungicidas	Carbendazim	methyl benzimidazol-2-ylcarbamate
	Piraclostrobina	methylN-{2-[1-(4-chlorophenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol-3-ylloxymethyl]phenyl}(N-methoxy)carbamate
	Tebuconazol	(RS)-1-p-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol
Herbicidas	Atrazina	6-chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
	Clomazona	2-(2-chlorobenzyl)-4,4-dimethyl-1,2-oxazolidin-3-one
	Diurom	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
	Glifosato	N-(phosphonomethyl)glycine
	Metolacoloro	2-chloro-N-(6-ethyl-o-tolyl)-N-[(1RS)-2-methoxy-1-methylethyl]acetamide ou 2-chloro-6'-ethyl-N-[(1RS)-2-methoxy-1-methylethyl]acet-o-toluidide
	Metribuzim	4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one
	Trifuralina	α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine
Inseticidas	Carbofurano	2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ylmethylcarbamate
	Cipermetrina	(RS)- α -cyano-3-phenoxybenzyl (1RS,3RS;1RS,3SR)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate
	Clorpirifós	O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridylphosphorothioate
	α – endossulfam	α – (1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylenebis methylene) sulfite
	β – endossulfam	β – (1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylenebis methylene) sulfite
	Endossulfam sulfato	6,7,8,9,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3,3-dioxide*
	Imidacloprid	1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-N-nitroimidazolidin-2-ylideneamine
	λ – cialotrina	(R)- α -cyano-3-phenoxybenzyl (1S,3S)-3-[(Z)-2-chloro-3,3,3-trifluoropropenyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate and (S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl (1R,3R)-3-[(Z)-2-chloro-3,3,3-trifluoropropenyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate
	Malationa	diethyl (dimethoxythiophosphorylthio)succinate
	Metomil	S-methyl N-(methylcarbamoxyloxy)thioacetimidate
	Parationa Metflica	O,O-dimethyl O-4-nitrophenyl phosphorothioate
	Permetrina	3-phenoxybenzyl (1RS,3RS;1RS,3SR)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate
	Tiametoxam	3-(2-chloro-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-5-methyl-1,3,5-oxadiazinan-4-ylidene(nitro)amine

3.3. Coleta de amostras

Foram selecionados quinze pontos de coleta de água superficial e nove pontos de sedimento de fundo, conforme indicado na Figura 8, onde foram monitoradas áreas de planalto e planície. As amostras foram coletadas mensalmente, no período de agosto de 2011 a julho de 2012.

A seleção dos pontos de coleta foi feita de maneira que se tivesse uma representatividade da área de nascente, nas cidades de Nobres e Rosário Oeste (pontos 01, 02 e 03), da área metropolitana englobando Cuiabá, Várzea Grande e Santo Antônio do Leverger (pontos 04 e 05), área de planalto, nas cidades de Jaciara, São Pedro da Cipa e Rondonópolis (pontos 06, 07, 08, 09, 10 e 11), região esta onde há a maior influência agrícola e, por último, no Pantanal, em Porto Cercado, área de planície (pontos 12, 13, 14 e 15). Para sedimento de fundo foram selecionados apenas nove pontos, em virtude de, nos pontos 1, 2 e 4, haver predominância de um tipo de sedimento arenoso, característica essa que o torna pouco estruturado o que diminui a interação com possíveis contaminantes. Por outro lado, a análise de sedimentos é muito trabalhosa e por questões de logística e capacidade do laboratório, nos pontos 7, 8 e 9 não foi coletado sedimento uma vez que os pontos 10 e 11 são representativos da região.

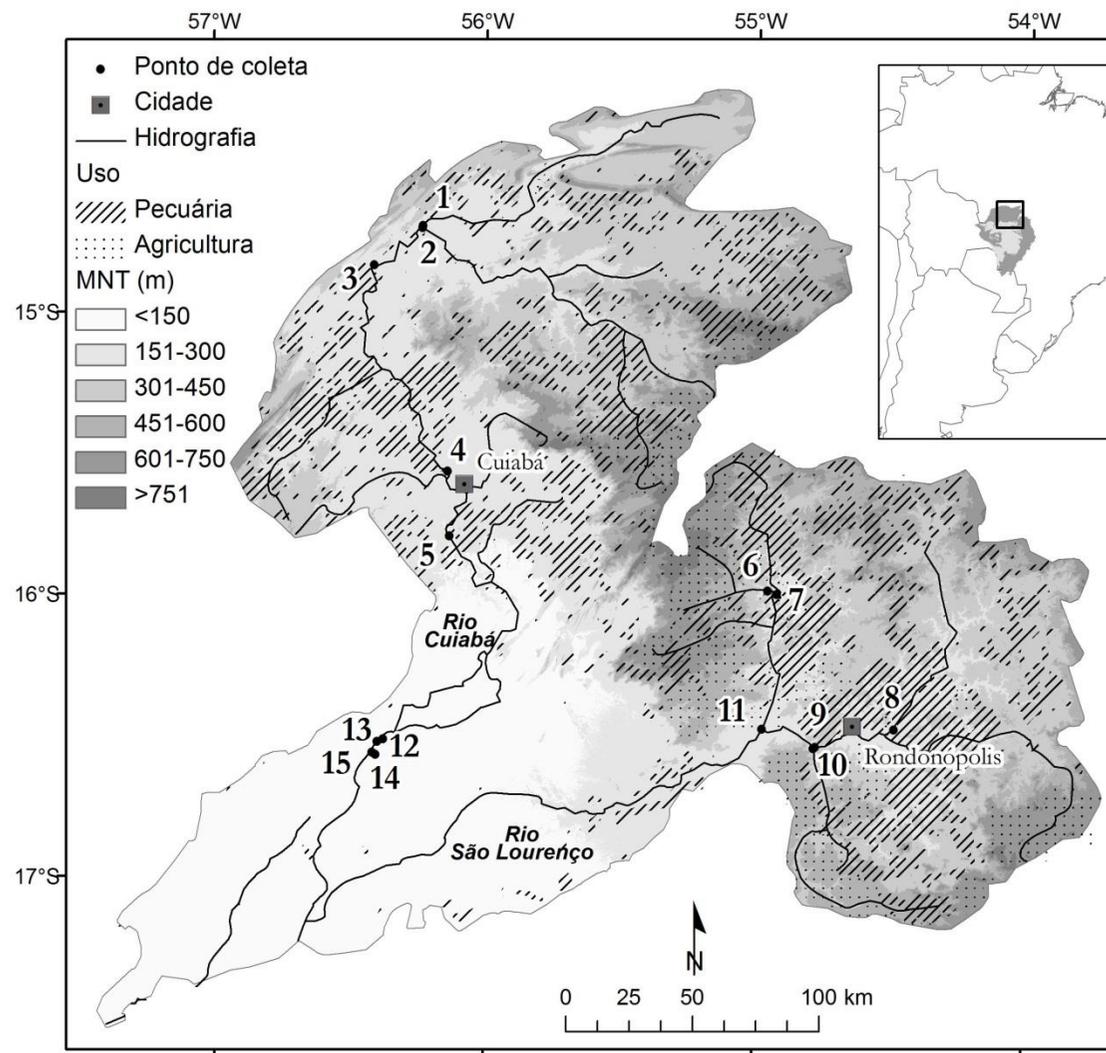


Figura 8. Localização dos pontos de coleta sobre representação altimétrica da bacia.

A Tabela 7 mostra a localização dos pontos de coleta e os tipos de matrizes analisadas em cada ponto.

Tabela 7. Coordenadas dos pontos de coleta e a matriz analisada em cada ponto.

Ponto		Matriz coletada	Identificação do ponto	Coordenadas Geográficas
1	CBA	Água	Rio Cuiabazinho	S 14°41'40,56" W 56°14'10,99"
2	CBA	Água	Rio Manso	S 14°42'0,55" W 56°14'13,48"
3	CBA	Água e sedimento	Rio Cuiabá (Ponte em Rosário Oeste)	S 14°49'58,9" W 56°24'53,9"
4	CBA	Água	Rio Cuiabá (Passagem da Conceição)	S 15°33'54,7" W 56°08'30,8"
5	CBA	Água e sedimento	Rio Cuiabá (Santo Antônio)	S 15°47'43,6" W 56°07'38,6"
6	SL	Água e sedimento	Rio Tenente Amaral (Jaciará)	S 15°58'58,8" W 54°57'17,5"
7	SL	Água	Rio São Lourenço (São Pedro da Cipa)	S 15°59'53,2" W 54°55'19,7"
8	SL	Água	Rio Vermelho (Montante de Rondonópolis)	S 16°28'07,9" W 54°29'07,3"
9	SL	Água	Rio Vermelho (Jusante de Rondonópolis)	S 16°32'06,6" W 54°46'32,2"
10	SL	Água e sedimento	Rio Ponte de Pedra (Rondonópolis)	S 16°32'28,6" W 54°46'53,8"
11	SL	Água e sedimento	Rio São Lourenço (Confluência do rio Vermelho com o rio São Lourenço)	S 16°28'36,4" W 54°58'39,4"
12	CBA	Água e sedimento	Rio Cuiabá (Porto Cercado-Pantanal)	S 16°30'52,7" W 56°22'31,8"
13	CBA	Água e sedimento	Rio Cuiabá (Corixo Antonio Alves – Pantanal)	S 16°31'26,4" W 56°23'56,7"
14	CBA	Água e sedimento	Rio Cuiabá (Corixo do Moquem – Pantanal)	S 16°33'47,7" W 56°24'13,1"
15	CBA	Água e sedimento	Rio Cuiabá (Corixão – Pantanal)	S 16°33'47,7" W 56°25'04,3"

CBA-Bacia do rio Cuiabá; SL-Sub-bacia do rio São Lourenço.

3.3.1. Água Superficial

Visando minimizar os efeitos da variabilidade da amostra individual, ou seja, garantir melhor representatividade do universo amostral, foram coletadas amostras compostas de água (margens e meio do rio), em frasco de vidro âmbar com capacidade de um litro sendo coletadas três litros por ponto de coleta para cada método analítico. Todas as amostras foram transportadas até o laboratório em caixas térmicas com gelo e armazenadas sob refrigeração a 4 °C até o momento das análises.

3.3.2. Sedimento de fundo

Para sedimento, amostras com massa aproximada de 1 kg foram coletadas usando draga de Petersen e armazenadas em sacolas plásticas previamente identificadas e transferidas para caixas de alumínio na chegada ao laboratório. Todas as amostras foram transportadas até o laboratório em caixas térmicas com gelo e armazenadas sob refrigeração a - 20 °C até o momento das análises.

3.4. Metodologia analítica

3.4.1. Determinação de Resíduos de Pesticidas

Em virtude das diferentes características das moléculas estudadas foram utilizados três procedimentos de preparo da amostra, sendo que dois destes empregam a extração em fase sólida (EFS), com identificação e quantificação por cromatografia gasosa com detector de espectrômetro de massas (CG/EM) e cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (CLAE/DAD); e o terceiro procedimento empregado constitui-se na determinação de resíduos de glifosato em água por cromatografia de troca-iônica (CTI).

O procedimento de preparo da amostra de água para identificação e quantificação em cromatógrafo a gás, foi desenvolvido e validado no Laboratório de Análise de Resíduos de Biocidas (LARB) da UFMT por Dores et al. (2006) com algumas modificações realizadas por Nogueira (2011). Para amostras de sedimento de fundo, utilizou-se o procedimento descrito por Laabs et al. (2002a) com modificações publicadas por Miranda et al. 2006. O procedimento de preparo das amostras de água para identificação em cromatógrafo a líquido foi publicado por Carbo et al. (2008) e modificado por Mágio (2010) e Ribeiro (2011).

3.4.2. Reagentes e Equipamentos

Foram utilizados os seguintes solventes e reagentes: sulfato de sódio anidro (J. T. Baker, ACS); lã de vidro (CAAL); água ultra-purificada (Milli-Q a 18,0 MΩ cm⁻¹); fase sólida Supelclean estireno divinil benzeno (SDVB) (Supelco, Sigma-Aldrich,

USA); fase sólida octadecilsilano C-18 (Bakerbond™ octadecyl) (40 µm Prep LC Packing, J.T. Baker); n-Hexano (95% Mallinckrodt Chemicals, para cromatografia); acetona (99,5%, M Tedia, grau HPLC); metanol e diclorometano (99,9%, M Tedia, grau HPLC); acetato de etila (99,6%, Mallinckrodt Chemicals); acetonitrila (99,9%, J. T. Baker, grau HPLC); tolueno (99,8%, Mallinckrodt Chemicals, grau HPLC).

Os padrões analíticos de alta pureza (> 95,4%) dos pesticidas estudados, (atrazina, carbendazim, carbofurano, cipermetrina, clomazona, clorpirifós, diurom, endossulfam, glifosato, imidacloprid, lambda cialotrina, malationa, metolacoloro, metomil, metribuzim, parationa metílica, permetrina, piraclostrobina, tebuconaloz, thiametoxam e trifuralina) e dos padrões interno (fenantreno D-10 e terbutilazina), foram adquiridos das empresas Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany), Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH (Riedel-de-Haen) (Seelze, Germany) e Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Steinheim, Germany).

Os equipamentos utilizados no processo de preparo das amostras foram: banho ultrassônico (3510R, BRANSON), estufa (NV 1.4, Nevoni), balança analítica (210 A, BEL Engineering), bomba de vácuo (MZ 2C, Vacuubrand), evaporador rotatório (R-134 com banho de aquecimento B-480, Büchi), sistema de filtração a vácuo (Millipore), sistema de extração e eluição a vácuo (SPE 12G, J.T. Baker), deionizador (Milli-QR a 18,0 MΩ cm⁻¹), potenciômetro (MPA-210P, TECNOPON), centrífuga (206-R, FANEM®), mufla (1400, FORNITEC), agitador mecânico orbital horizontal (109, ÉTICA) e chapa aquecedora.

Para a identificação e quantificação dos pesticidas estudados, foram utilizados:

- a) um cromatógrafo a gás (modelo HP 6890) com injetor automático (modelo 7683B series), acoplado a um espectrômetro de massas (modelo HP 5973), equipado com uma coluna HP 19091-433 com fase HP-5 (5% de fenil metil siloxano, 30,0 m x 250 µm d.i. x 0,25 µm de espessura do filme);
- b) um cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo Varian Pro Star 240) com injetor automático (modelo 410 autosampler), bomba quaternária (modelo 240), detector de absorvância UV com arranjo de diodos (modelo 330) e coluna Gemini C18 (250 mm x 4,6 mm d.i., 5 µm; Phenomenex) com coluna de guarda (20 mm x 4,6 mm d.i.) de mesma fase da coluna.
- c) um cromatógrafo de troca-iônica Dionex® ICS-90 com detector de condutividade (modelo DS5), com amostrador automático Dionex® AS40, software Dionex®

Chromleon versão 6.5, uma coluna guarda IonPac® AG14A (4 x 250 mm), supressora aniônica SMDA® III (4mm).

3.4.3. Limpeza de vidrarias

Toda vidraria utilizada foi lavada com água em abundância e deixada imersa por um período de aproximadamente 6 horas em solução aquosa a 2% de detergente Extran Alcalino MA-01 (Merck). Em seguida, foram enxaguadas abundantemente com água de torneira, água deionizada e acetona (PA, Synth), na sequência indicada. Posteriormente, foram secas em estufa com circulação de ar à temperatura de 140 °C por aproximadamente 2 horas, com exceção do material volumétrico que foi seco à temperatura ambiente.

3.4.4. Preparo de Soluções Padrão

As soluções estoque foram preparadas individualmente a partir dos padrões primários dos pesticidas, nas concentrações de 100 a 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Os pesticidas analisados por CLAE/DAD (carbendazim, carbofurano, clomazona, diurom, imidacloprid, metomil, piraclostrobina, tebuconaloz e thiametoxam) foram preparados em acetonitrila, os analisados por CG/EM (atrazina, cipermetrina, clorpirifós, endosulfam, lambda cialotrina, malationa, metolacloro, metribuzim, parationa metílica, permetrina e trifuralina) em tolueno e o glifosato, analisado por CTI, foi preparado em água ultra-purificada (Milli-Q a 18,0 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Para os pesticidas analisados por CG/EM e CLAE/DAD, foi preparada uma solução intermediária mista com concentração aproximada de 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

As soluções de trabalho, utilizadas para construção das curvas analíticas, foram preparadas por meio de diluições sucessivas a partir da solução intermediária mista, nas concentrações de 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para CG/EM e CLAE/DAD. Como padrão interno, foi utilizada solução de fenantreno D-10 com concentração de 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (análise por CG/EM) e terbutilazina com concentração de 100,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (análise por CLAE/DAD). As soluções estoque, intermediária, mista e de trabalho foram armazenadas em frasco de vidro com tampa de teflon e mantidas sob refrigeração (-20 °C). O período para utilização das soluções estoque e intermediária não ultrapassaram 12 meses. As soluções de trabalho ao serem preparadas, eram imediatamente utilizadas.

As equações das curvas analíticas obtidas com as soluções padrão contendo os analitos estudados por CG/EM, estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Curva analítica obtida para determinação de pesticidas por CG/EM.

Pesticida	Equação	R²
Atrazina	$y = 0,2946x - 0,1632$	0,999
Cipermetrina 1	$y = 0,0007x - 0,0006$	0,995
Cipermetrina 2	$y = 0,0028x - 0,0025$	0,993
Cipermetrina 3	$y = 0,0013x - 0,0006$	0,991
Clorpirifós	$y = 0,0047x - 0,0032$	0,998
α – Endossulfam	$y = 0,0470x - 0,0189$	0,999
β – Endossulfam	$y = 0,0060x - 0,0024$	0,999
Endossulfam sulfato	$y = 0,0019x - 0,0016$	0,996
λ – cialotrina	$y = 0,0049x - 0,0028$	0,996
Malationa	$y = 0,0754x - 0,0894$	0,985
Metolacoloro	$y = 0,5708x - 0,3677$	0,998
Metribuzim	$y = 0,2848x - 0,3091$	0,988
Parationa metílica	$y = 0,0069x - 0,0092$	0,968
Permetrina 1	$y = 0,0037x - 0,0012$	0,995
Permetrina 2	$y = 0,2956x - 0,2543$	0,995
Trifluralina	$y = 0,1834x - 0,1658$	0,989

As equações das curvas analíticas obtidas com soluções padrão contendo os analitos estudados por CLAE/DAD estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Curva analítica obtida para determinação de pesticidas por CLAE/DAD.

Pesticida	Equação	R²
Carbendazim	$y = 4,2421x - 0,1182$	0,997
Carbofurano	$y = 3,8283x - 0,0779$	0,999
Clomazona	$y = 0,0098x - 0,0018$	0,999
Diurom	$y = 0,2233x - 0,0018$	0,998
Imidaclopride	$y = 0,1627x - 0,3325$	0,998
Metomil	$y = 0,4055 - 0,0196$	0,998
Piraclostrobina	$y = 1,8694x - 0,4573$	0,997
Tebuconalozé	$y = 0,0042x - 0,0007$	0,971
Thiametoxam	$y = 0,3144x - 0,0011$	0,997

3.4.5. Condições Cromatográficas

Para a separação adequada dos analitos no sistema CG/EM, foi otimizada uma programação de temperatura do forno: temperatura inicial de 92 °C mantida por 2,5 min, em seguida rampa de 15 °C min⁻¹ até 175 °C mantida por 13 min., e rampa de 20 °C min⁻¹ até 280 °C mantida por 15 min. As demais condições de análise foram: volume de injeção de 1,0 µL (sem divisão de fluxo), fluxo do gás de arraste (He pureza 99,9999%) igual a 1,0 mL min⁻¹, ionização por impacto eletrônico de 70 eV, temperatura da fonte de ionização de 230 °C, do quadrupolo de 150 °C, da linha de transferência de 280 °C e do injetor de 250 °C. O método do padrão interno foi utilizado para a quantificação em modo SIM (monitoramento de íon selecionado), sendo o íon principal utilizado para a quantificação e os íons secundários para a identificação (Tabela 10).

Tabela 10. Pesticidas analisados, íons correspondentes monitorados e limites de detecção e quantificação dos métodos que emprega CG/EM-SIM.

Pesticidas	Água		Solo/Sedimento		Íons monitorados			
	Tr (min)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ³ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ³ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Íon Principal	Secundário 1	Secundário 2
Atrazina	12,8	0,03 ¹	0,20 ¹	1,0	7,0	200,1	202,1	215
Cipermetrina	29,4	-	-	2,5	6,0	181,1	163,0	165,0
λ -cialotrina	27,6	-	-	1,0	5,0	181,0	197,0	208,0
Clorpirifós	21,4	0,03 ¹	0,22 ¹	1,0	6,0	198,9	196,9	313,9
α -endossulfam	24,0	0,06 ¹	0,22 ¹	1,0	5,0	240,9	238,9	242,9
β -endossulfam	25,2	0,03 ¹	0,10 ¹	5,0	6,0	236,8	238,8	195,0
Endossulfam sulfato	25,9	0,08 ¹	0,22 ¹	2,5	30,0	271,8	273,8	236,9
Malationa	20,7	0,03 ¹	0,20 ¹	2,0	31,0	125,0	127,0	173,1
Metolacoloro	20,9	0,02 ¹	0,02 ¹	1,0	7,0	162,1	238,1	240,1
Metribuzina	16,5	0,07 ²	0,11 ²	2,5	5,0	198,0	199,0	182,0
Parationa Metílica	17,0	0,12 ¹	0,22 ¹	2,5	29,0	109,0	125,0	263,0
Permetrina	28,3	-	-	1,0	7,0	163,0	183,0	165,0
Trifuralina	11,3	0,08 ²	0,10 ²	1,0	6,0	264,0	290,0	306,0
Fenantreno*	13,5					184,1	188,1	189,1

Fonte: ¹ NOGUEIRA (2011); ² DORES et al. (2006); ³ MIRANDA (2006). *Padrão interno. -: não houve recuperação aceitável.

O cromatograma de uma amostra padrão contendo os analitos estudados por CG/EM está apresentado na Figura 9.

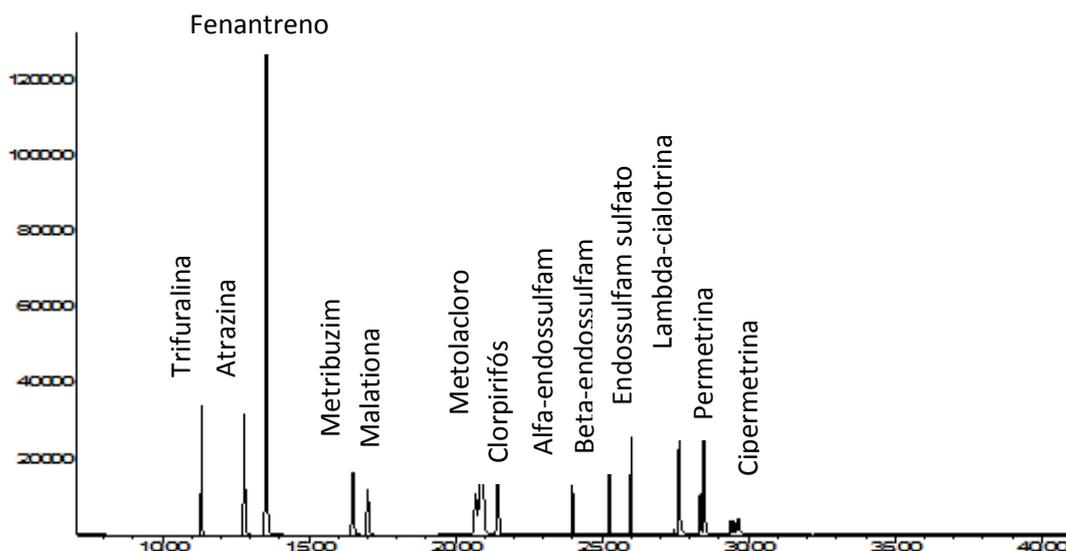


Figura 9. Cromatograma de uma solução padrão na concentração de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ analisada por CG/EM.

Para a separação adequada dos analitos no sistema CLAE/DAD, foi utilizado volume de injeção de $20,0 \mu\text{L}$, vazão constante de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e modo de eluição por gradiente, com a seguinte programação: composição inicial $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (85:15 v/v) atingindo a proporção $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (50:50 v/v) aos 15 minutos. Em seguida a proporção foi alterada para $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (30:70 v/v) chegando à essa condição aos 20 minutos e à condição $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (5:95 v/v) aos 29 minutos, sendo esta última mantida até os 34 minutos. Após finalizada a corrida cromatográfica, a condição inicial foi restabelecida em 5 minutos. Padrões e amostras foram injetados nesta condição e quantificados através do método de padronização interna sendo terbutilazina o padrão interno utilizado. Individualmente, os analitos foram identificados por meio do tempo de retenção (Tr), espectros de absorção na região do UV obtidos com comprimentos de onda (λ) no intervalo de 200 a 400 nm (Anexo A). Os comprimentos de onda empregados na quantificação dos analitos foram 230 e 280 nm (Tabela 12), uma vez que estes permitiram a quantificação simultânea e satisfatória para todos os compostos estudados. Pela Tabela 11, pode ser observado o limite de detecção e quantificação dos analitos estudados.

Tabela 11. Pesticidas estudados, parâmetros analíticos e limite de detecção e quantificação dos métodos utilizados para identificação por CLAE/DAD.

Pesticidas	Tr (min)	λ (nm)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Carbendazim	9,75	280	0,75	0,99
Carbofurano	16,50	280	0,13	0,20
Clomazona	20,00	230	0,29	0,40
Diurum	18,25	230	0,27	0,39
Imidaclopride	10,00	280	0,12	0,19
Metomil	7,10	230	0,11	0,20
Piraclostrobina	26,40	280	0,09	0,20
Tebuconalozé	22,95	230	0,19	0,39
Thiametoxam	8,00	230	0,10	0,20
Terbutilazina*	21,50	230	-	-

* padrão interno

Fonte: RIBEIRO (2012);

Os cromatogramas dos padrões contendo os analitos, bem como o cromatograma de uma amostra em branco, analisados por CLAE/DAD, estão apresentados nas Figuras 12, 13, 14 e 15.

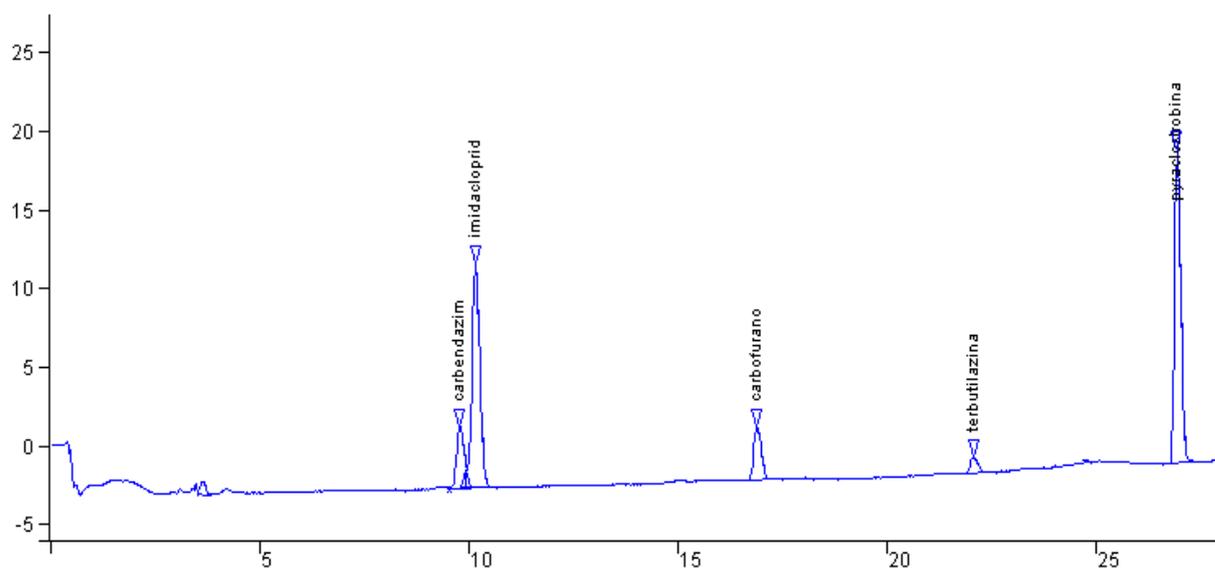


Figura 10. Cromatograma de uma solução padrão na concentração de $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ em λ de 280 nm.

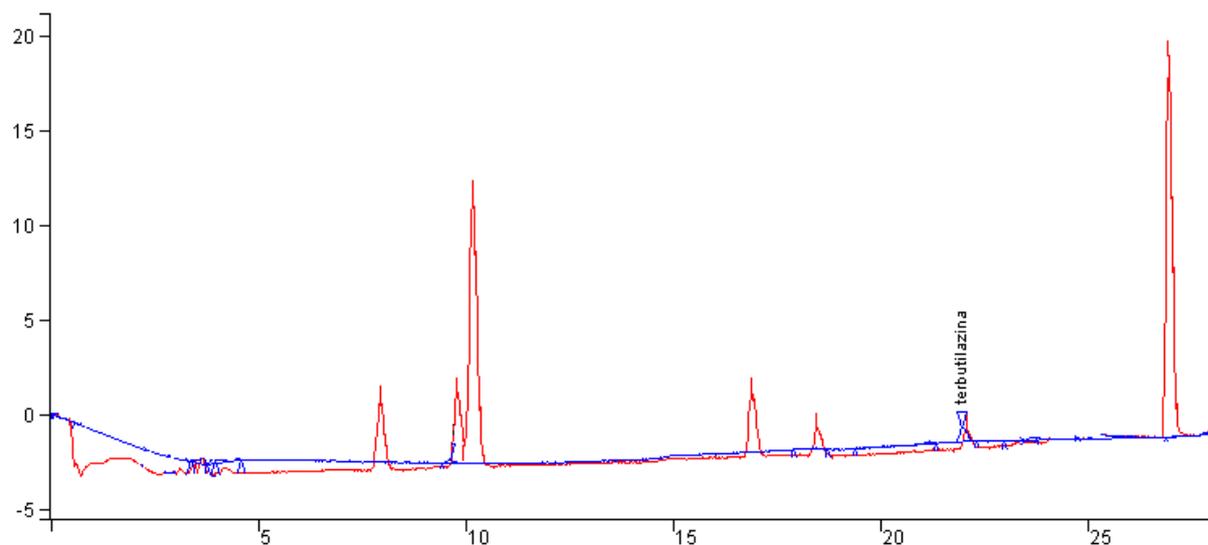


Figura 11. Cromatograma de uma amostra em branco comparada com uma amostra padrão na concentração de $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ em λ de 280 nm.

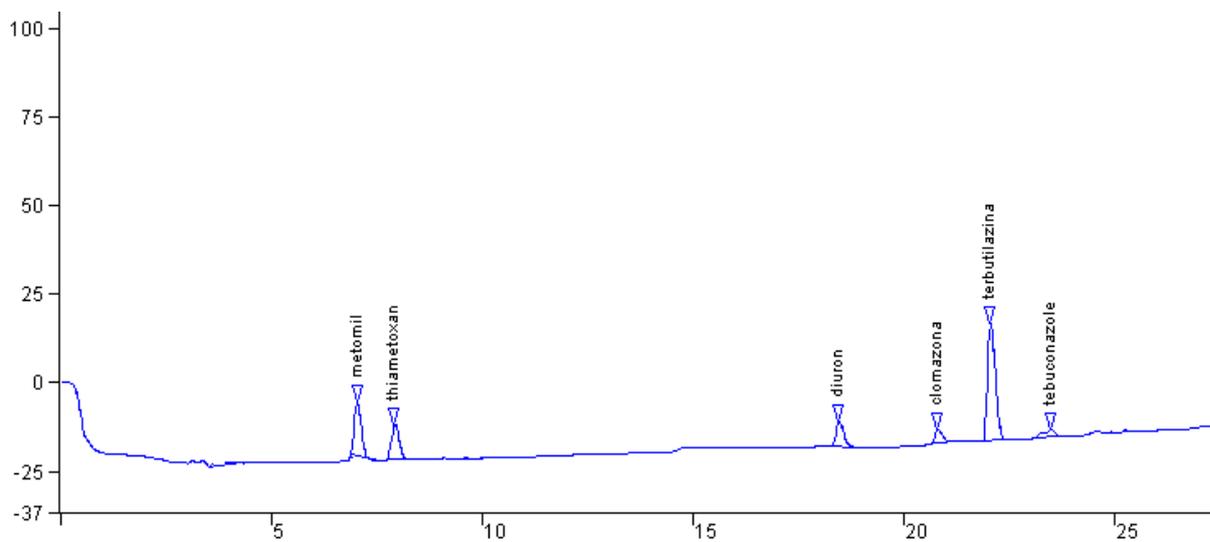


Figura 12. Cromatograma de uma amostra padrão na concentração de $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ em λ de 230 nm.

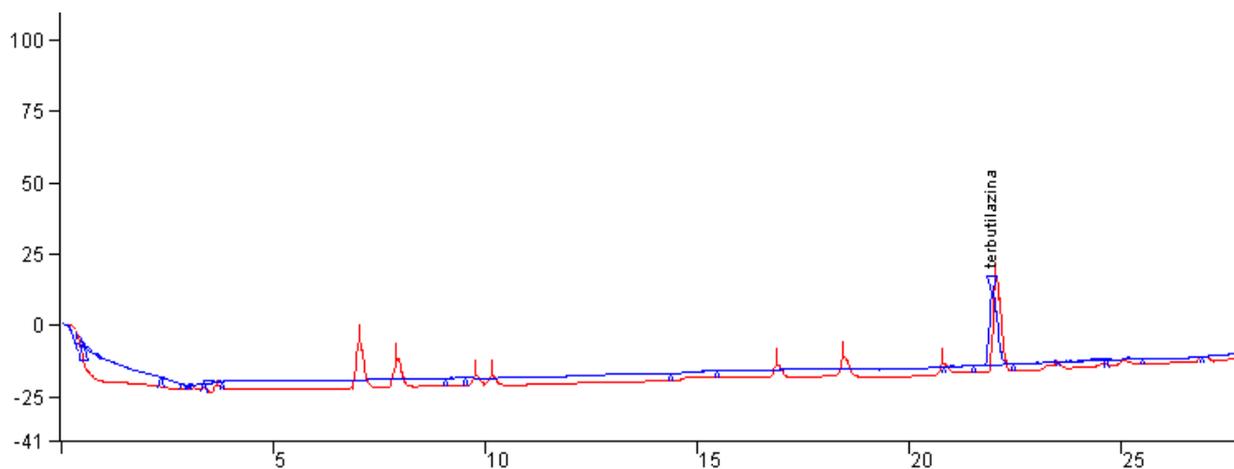


Figura 13. Cromatograma de uma amostra em branco comparada com uma amostra padrão na concentração de $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ em λ de 230 nm .

Para identificação e quantificação de glifosato por cromatografia de troca iônica foi utilizado um volume de injeção de $50 \mu\text{L}$, solução de Na_2CO_3 a $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ como eluente com fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e uma solução regenerante de H_2SO_4 a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. Os cromatogramas de uma solução padrão contendo glifosato, bem como o cromatograma de uma amostra isenta do analito monitorado, obtidos por CTI, estão apresentados na Figura 14.

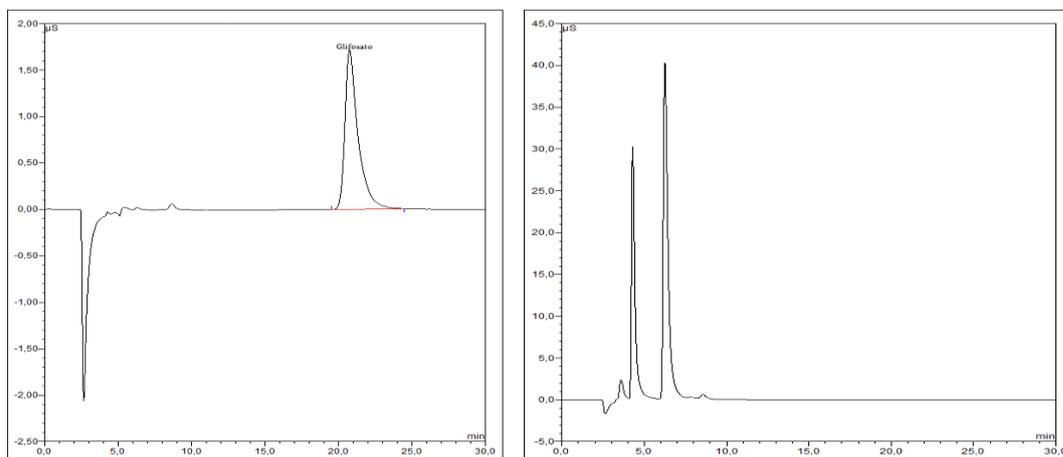


Figura 14. Cromatograma de uma solução padrão de glifosato na concentração de $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ e cromatograma de uma amostra isenta do analito monitorado.

3.5. Métodos de análises

3.5.1. Determinação de resíduos de pesticidas em água por CG/EM

Os pesticidas nas amostras de água foram extraídos de acordo com a metodologia descrita por Dores et al. (2006) com algumas modificações realizadas por Nogueira (2011).

Para extração, volumes correspondentes a 500 mL de amostras de água foram filtrados em membrana de fibra de vidro com porosidade de 0,45 μm e com posterior ajuste de pH entre 6,5 - 7,5 (NaOH 1 mol L^{-1}). Utilizando-se um sistema de extração a vácuo, os analitos foram pré-concentrados em cartuchos contendo 1,0 g de C-18 (sílica porosa ligada a radicais octadecil), previamente condicionados com 10 mL de metanol e 10 mL de água deionizada. Após a percolação da amostra pelo cartucho, este foi centrifugado por 5 minutos (2000rpm, para retirada do excesso de água) e em seguida os analitos foram eluídos com porções sequenciais de 10 mL de acetato de etila, 10 mL da mistura de solventes hexano:acetato de etila (7:3 v/v) e 5 mL de hexano. O eluato foi recolhido em balões em formato de pera, após passagem por um funil de vidro contendo lã de vidro e 2,0 g de sulfato de sódio anidro. O eluato foi então concentrado em evaporador rotatório a 40 °C, rotação de 90 rpm e pressão de 270 mbar até o volume de aproximadamente 500 μL . O concentrado foi retomado em tolueno, transferido para um frasco autoamostrador contendo 100 μL do padrão interno fenantreno D-10 na concentração de 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e armazenado em refrigerado (-4 °C) até análise por CG/EM. A identificação e quantificação dos pesticidas nas amostras de água foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas, utilizando curva analítica com padronização interna (100 μL do padrão interno fenantreno D-10), obtida por meio de sete padrões com os pesticidas de interesse em concentrações de 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; e 10,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Os resultados foram apresentados como a média dos valores determinados das amostras coletadas em triplicata. A cada 12 amostras eram adicionadas uma amostra controle (em branco) visando identificar qualquer possível interferente.

A Figura 15 apresenta o esquema simplificado de extração de pesticidas em água para determinação por CG/EM.

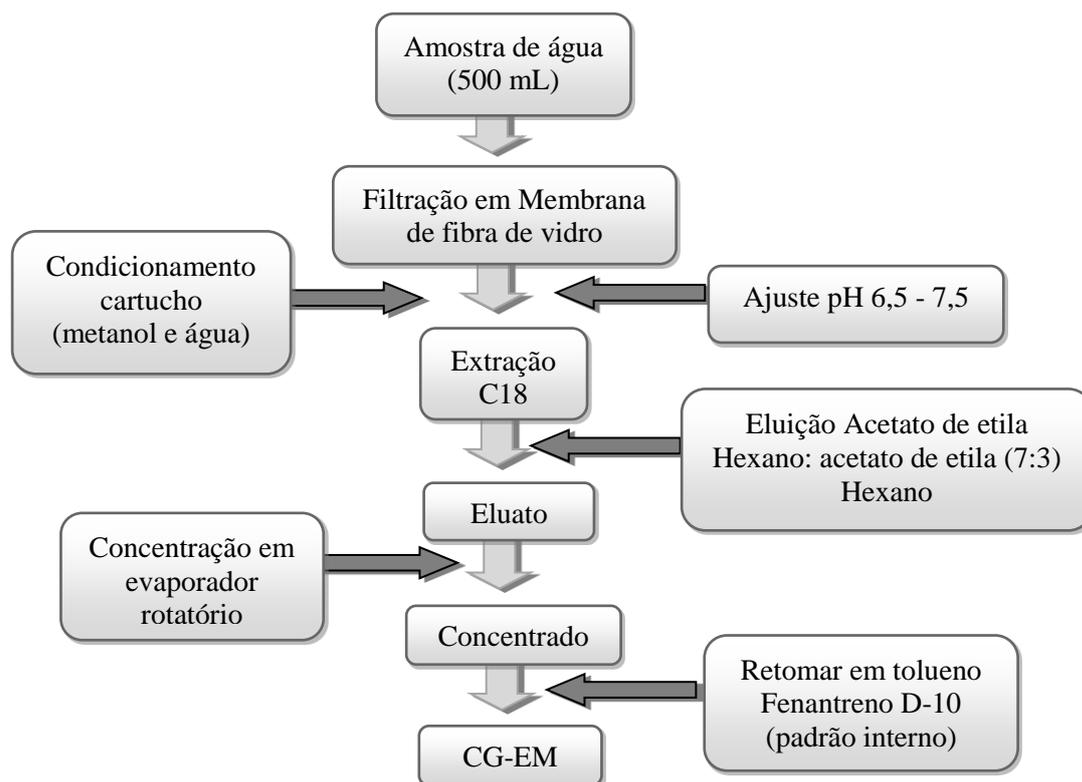


Figura 15. Esquema de extração de pesticidas em água para determinação por CG/EM.

3.5.2. Determinação de resíduos de pesticidas em água por CLAE/DAD

Para determinação de resíduos de pesticidas em água usando determinação por CLAE/DAD, foi utilizado o método publicado por Carbo et al. (2008) modificado por Mágio (2010), com a adição de mais um princípio ativo, a clomazona. Esta metodologia foi reavaliada por Ribeiro (2012), possibilitando ainda a inclusão de novos princípios ativos (tebuconazol e piraclostrobina).

Para extração, volumes correspondentes a 500 mL de amostras de água foram filtrados em membrana de fibra de vidro com porosidade de 0,45 μm seguida de ajuste de pH entre 7,0 e 7,5 ($\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$). Utilizando-se um sistema de extração a vácuo, os analitos foram pré-concentrados em cartuchos contendo 0,2 g de SDVB (estireno divinil benzeno) previamente condicionados com 5 mL de metanol e 5 mL de água deionizada. Em seguida, os cartuchos foram centrifugados por 5 minutos (2000 rpm, para retirada do excesso de água) e eluídos com três porções de 5 mL da mistura de solventes metanol:acetonitrila (7:3 v/v). O eluato foi concentrado em evaporador rotatório (40 °C, rotação de 90 rpm e pressão de 270 mbar), retomado com acetonitrila em frasco de autoamostrador contendo 50 μL do padrão interno terbutilazina ($100 \mu\text{g mL}^{-1}$), armazenado em refrigerador até análise. A identificação e quantificação dos pesticidas nas amostras de água foram realizadas por cromatografia líquida de alta

eficiência com detector UV de arranjo de diodos, utilizando curva de calibração com uso de padrão interno (50 μL de solução de terbutilazina a $100 \mu\text{g mL}^{-1}$), obtida por meio de sete padrões com os pesticidas de interesse em concentrações de 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; e $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$.

De forma semelhante à análise por CG/EM, os resultados foram apresentados como a média dos valores determinados das amostras coletadas em triplicata. Foi incluída uma amostra controle (em branco) a cada 12 amostras.

A Figura 16 apresenta o esquema simplificado de extração de pesticidas em água para determinação por CLAE/DAD.

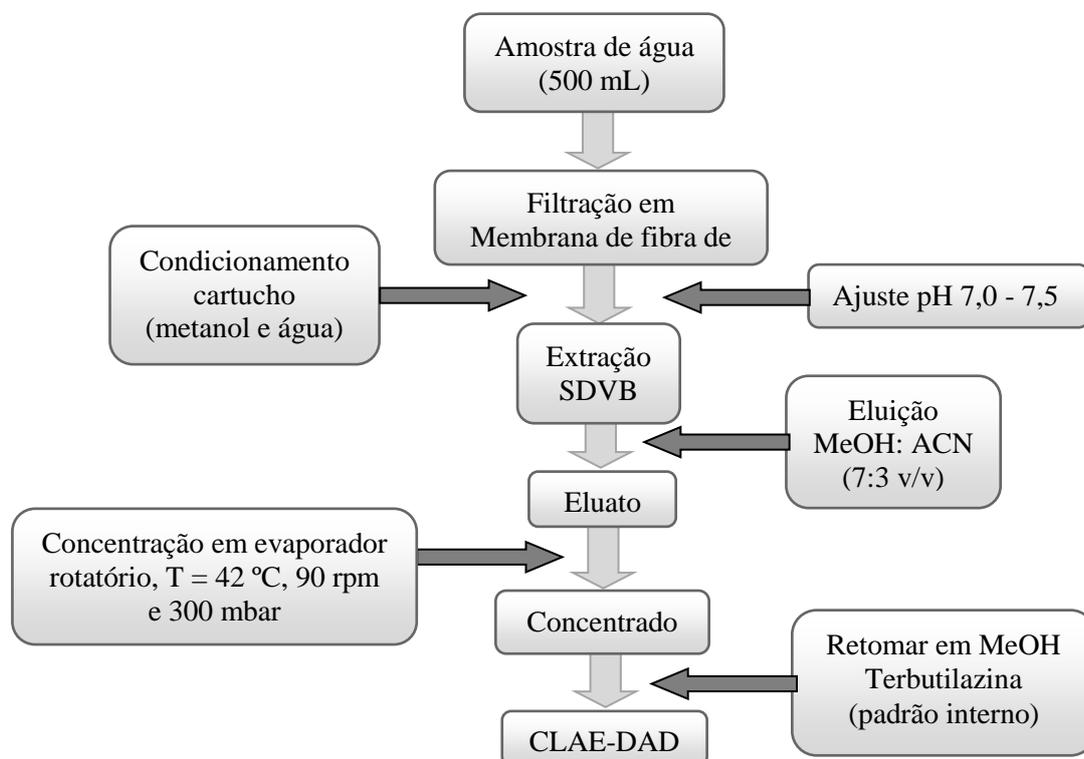


Figura 16. Esquema de extração de pesticidas em água para determinação por CLAE/DAD.

3.5.3. Determinação de glifosato em água por cromatografia de troca-iônica

Para extração, 100 mL de amostras de água foram filtrados a vácuo com membrana de acetato de celulose com porosidade de $0,20 \mu\text{m}$, ajustando-se a seguir o pH para 10, por adição lenta de gotas de solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH. Em seguida as amostras foram levadas à chapa de aquecimento, controlando-se a temperatura de modo que fosse mantida em aproximadamente $80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ até volume final ajustado de 10 mL. Os resíduos de glifosato nas amostras de água foram identificados e quantificados por

cromatografia de troca iônica, utilizando curva de calibração obtida por meio de nove padrões de glifosato em concentrações 0,20; 0,50; 1,00; 2,50; 5,0; 7,50; 10,0; 12,5; 15,0 mg L⁻¹.

Assim como nas determinações descritas anteriormente, os resultados foram apresentados como a média dos valores determinados das amostras coletadas em triplicata. Foi incluída uma amostra controle (em branco) a cada 12 amostras.

A Figura 17 apresenta o esquema simplificado de extração de glifosato em água para determinação por CTI.

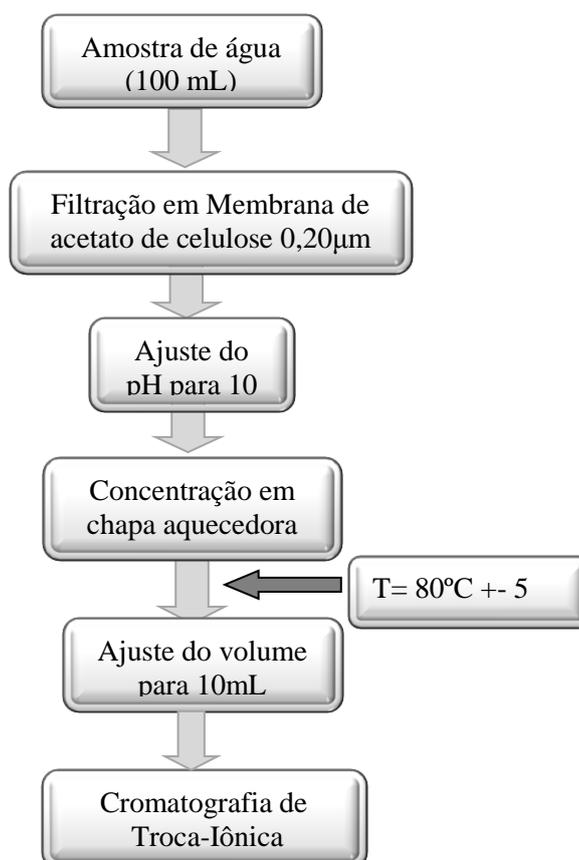


Figura 17. Esquema de extração para determinação de glifosato por CTI.

3.5.4. Determinação de pesticidas em sedimento por CG/EM

Nas amostras de sedimento de fundo, os pesticidas foram extraídos seguindo o procedimento descrito por Laabs et al. (2002), otimizado por Miranda (2006).

Para tanto, pesaram-se em erlenmeyer 20,0 g de amostra de sedimento de fundo, aos quais foram adicionados 50 mL da mistura de solventes acetona:acetato de etila:água (2:2:1 v/v/v), submetendo-os a seguir a agitação mecânica por 4 horas. Após esse período, o extrato foi filtrado usando papel de filtro faixa média e concentrado em evaporador rotatório a 42 °C, rotação de 90 rpm e pressão de 300 mbar. O concentrado foi transferido para um funil de separação juntamente com 30 mL de diclorometano, no qual foram adicionados 30 mL de solução saturada de cloreto de sódio. A fase orgânica foi coletada em balão de fundo redondo e a fase aquosa foi extraída com mais duas porções de 25 mL de diclorometano. A fase orgânica foi filtrada em funil de vidro, contendo sulfato de sódio anidro e lã de vidro, sendo posteriormente purificado com alumina e florisil.

Na purificação condicionou-se com hexano, 1,0 g de alumina e 1,0 g de florisil empacotados em cartucho de vidro. As fases foram previamente ativadas por aquecimento em mufla a 600 °C durante 4 horas, sendo em seguida adicionados 0,06 g e 0,1 g de água deionizada para cada 1,0 g de fase de alumina e florisil respectivamente. Após a transferência do extrato para a coluna, os pesticidas foram eluídos com 10 mL de hexano e 10 mL da mistura de solventes, hexano:acetato de etila (4:1 v/v). O eluato foi concentrado em evaporador rotatório (45 °C, 80 rpm e 400 mbar) e retomado com alíquotas de tolueno em frasco de autoamostrador contendo 100 µL do padrão interno fenantreno D-10 (1 µg mL⁻¹) e armazenado em refrigerador (-4°C) até análise por CG/EM.

Os procedimentos de extração foram feitos em duplicata e os resultados apresentados como a média dos valores determinados. A cada procedimento adicionava-se uma amostra controle (em branco) visando identificar qualquer possível interferente.

A Figura 18 apresenta o esquema simplificado de extração de pesticidas em sedimento para determinação por CG/EM.

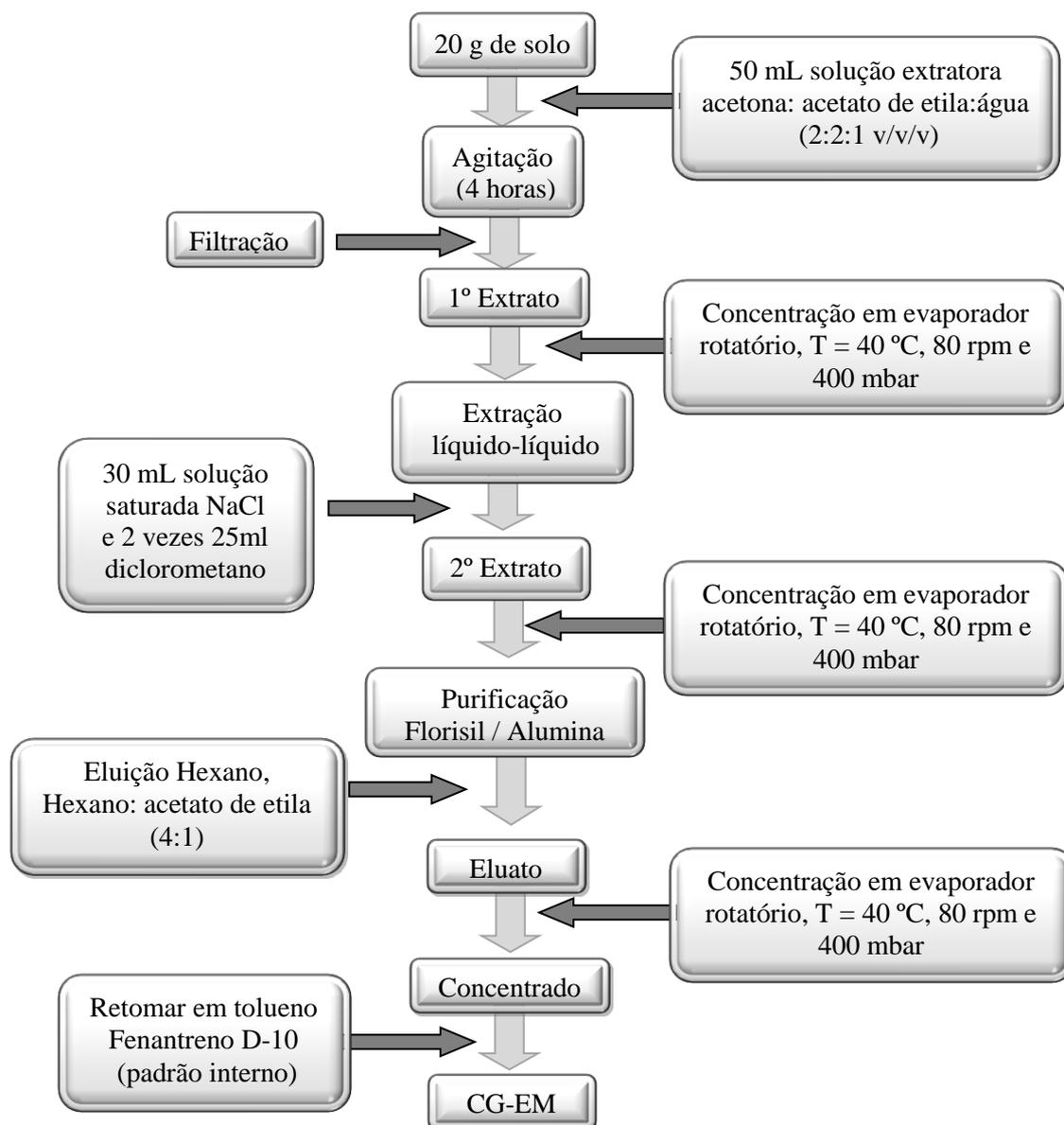


Figura 18. Esquema de extração para determinação de pesticidas em sedimento.

3.6. Validação de metodologia para determinação de Glifosato em água por Cromatografia de Troca Iônica

O pesticida glifosato, devido a sua elevada eficiência na eliminação de plantas daninhas, é citado como o mais vendido no mundo; representando cerca de um terço do volume total de pesticidas comercializados no mercado brasileiro. Na região da bacia hidrográfica do Rio Cuiabá em Mato Grosso, o glifosato aparece como o pesticida mais utilizado em praticamente todos os municípios que compreendem a bacia, de acordo

com dados do Instituto de Defesa Agropecuária. Devido ao grande consumo do glifosato, se faz necessário o desenvolvimento de uma metodologia que permita sua detecção e quantificação.

O método desenvolvido, descrito no item 3.5.3, foi validado de acordo com as recomendações para análise de resíduos de pesticidas descritas por Thier e Zeumer (1987), Ribani (2004), AOAC (1993), WOOD (1999) e ANVISA (2003). Avaliou-se o desempenho do método com base nos resultados obtidos para os parâmetros analíticos: seletividade, linearidade, exatidão, precisão, limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método e instrumento.

Primeiramente, verificou-se o limite de detecção e quantificação do instrumento (LDI) e (LQI) e o tempo de retenção do analito. Soluções padrão com concentrações 0,40 mg L⁻¹; 0,75 mg L⁻¹; 1,00 mg L⁻¹; 2,00 mg L⁻¹; 5,00 mg L⁻¹ e 8,00 mg L⁻¹ do herbicida, sempre em triplicata, acompanhadas de uma amostra em branco foram injetadas, sendo que a menor concentração foi determinada com base no trabalho realizado por Nascimento (2011). Para determinar o menor limite que o instrumento poderia detectar, novos padrões foram injetados, nas seguintes concentrações: 0,20 mg L⁻¹; 0,40 mg L⁻¹; 0,65 mg L⁻¹; 0,75 mg L⁻¹; 1,00 mg L⁻¹; 1,30 mg L⁻¹ e 1,75 mg L⁻¹. O LDI foi atribuído à menor concentração visível (detectável) que se pudesse distinguir entre ruído e sinal analítico e o LQI foi determinado como a menor concentração do analito presente na solução padrão, que poderia ser quantificado com CV do sinal medido, inferiores a 20%.

A seletividade foi verificada através de comparação entre a matriz isenta da substância de interesse (testemunha ou branco), à qual foram adicionados ânions normalmente presentes em águas naturais (fluoreto, cloreto, nitrato, nitrito, fosfato e sulfato) com a matriz contendo esta substância (padrão).

A linearidade do equipamento foi avaliada por meio da elaboração de curvas analíticas com padrões contendo o analito estudado (faixa da curva analítica).

A exatidão e precisão do método foram avaliadas através de ensaios de fortificação e os resultados expressos em termos de recuperação percentual e coeficiente de variação percentual (CV), respectivamente (THIER; ZEUMER, 1987).

Os LD e LQ do método foram calculados pelos parâmetros da curva analítica, seguindo critérios apresentados por Ribani (2004) para análise de resíduos de pesticidas, utilizando as equações 1 e 2 (Item 2.5).

A amostra, para o procedimento de validação, foi coletada em frasco de vidro âmbar, na micro-bacia do córrego do Monjolo, em sua nascente principal, em Chapada dos Guimarães-MT, local provavelmente isento do analito uma vez que encontra-se bem preservado e distante de áreas agrícolas. A injeção da amostra sem fortificação não apresentou picos próximos ao tempo de retenção do glifosato.

Para validação do método, utilizando a técnica de concentração da amostra, foi realizada fortificação da amostra de água de nascente em quatro níveis, $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, $0,10 \text{ mg L}^{-1}$, $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,00 \text{ mg L}^{-1}$. O volume fortificado foi de 100 mL e o ensaio realizado em seis replicatas em cada nível. Essas amostras foram mantidas em repouso por 24 horas antes de serem submetidas ao método descrito no item 3.5.3.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à importância de se utilizar métodos confiáveis e adequados para determinação de resíduos de pesticidas, inicialmente está apresentado o resultado da validação do método de análise para identificação e quantificação de glifosato, sendo a seguir apresentados e discutidos os resultados das amostras ambientais estudadas. Os demais métodos de análise empregados já haviam sido validados e vinham sendo rotineiramente utilizados no Laboratório de Análise de Resíduos de Biocidas da UFMT.

4.1. Metodologia validada para análise de glifosato em água por cromatografia de troca iônica.

O tempo de retenção do analito foi observado em 21 minutos e o limite de detecção e quantificação do instrumento obtidos foram $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,40 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente, em uma corrida de 25 minutos.

Uma vez que os limites de detecção e quantificação do método seriam no mínimo iguais aos instrumentais no caso de injeção sem concentração da amostra, verificou-se que o limite de $0,40 \text{ mg L}^{-1}$ não seria suficiente para atingir a concentração máxima de glifosato estabelecida na resolução CONAMA nº 357/2005, para águas de classe II, de $0,065 \text{ mg L}^{-1}$. Com isso, viu-se a necessidade de efetuar a concentração da amostra de modo a reduzir o LD do método.

4.1.1. Seletividade

A injeção de uma solução padrão contendo glifosato e alguns ânions naturalmente presentes em águas naturais e que poderiam interferir na análise deste herbicida demonstrou que não há nenhuma interferência destes ânions. Como pode ser visualizado na Figura 19, não houve a presença de picos cromatográficos no mesmo tempo de retenção do analito estudado.

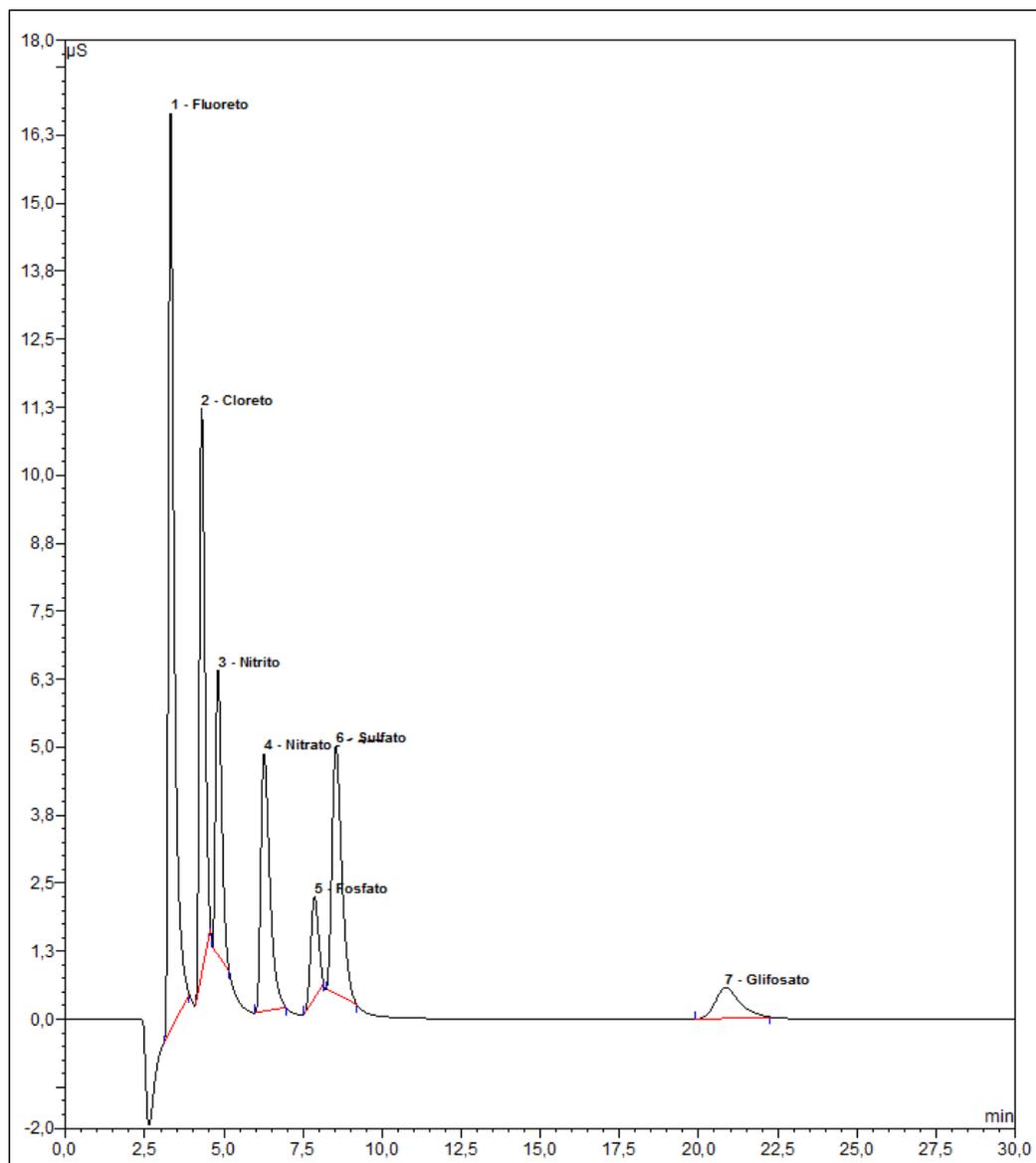


Figura 19. Cromatograma de uma solução contendo glifosato juntamente com os ânions (fluoreto, cloreto, nitrito, nitrato, fosfato e sulfato) determinados por cromatografia de troca iônica.

4.1.2. Linearidade

Utilizando-se o método de padronização externa, a curva analítica obtida a partir de injeções de soluções padrões em concentrações de 0,05 a 2,50 mg L⁻¹ demonstra que há uma relação linear satisfatória conforme mostra a análise visual e coeficiente de determinação próximo a 1 ($R^2 = 0,989$), como pode ser observado na Figura 20.

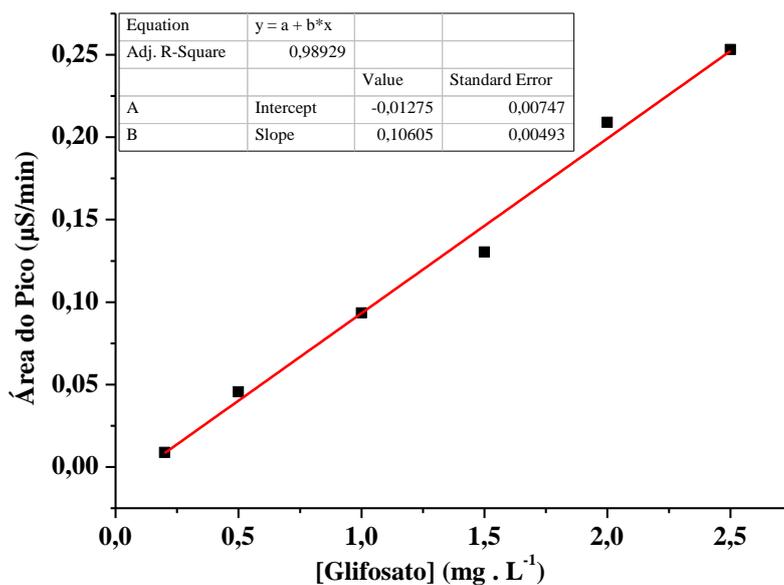


Figura 20. Curva analítica para o glifosato obtido por cromatografia de troca iônica.

4.1.3. Exatidão e Precisão

O método proposto apresentou porcentagem de recuperação média de 84 a 101%, e com $CV \leq 8\%$ (Tabela 12). Esses resultados são considerados satisfatórios para determinação de resíduos de pesticidas (AOAC, 1993; WOOD, 1999).

Tabela 12. Resultados dos ensaios de recuperação: exatidão (% recuperação) e precisão (repetitividade) (% CV) do método (n=6).

Nível (mg L ⁻¹)	% Recuperação média (intervalo)	CV(%)
0,05	101 (99 - 106)	3
0,1	88 (86 - 92)	2
0,5	84 (74 - 91)	8
1	98 (92 - 107)	7

4.1.4. Limites de detecção e de quantificação do método

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método proposto, calculados pelos parâmetros da curva analítica, foram igual a 0,013 mg L⁻¹ e LQ em 0,038 mg L⁻¹.

Dessa forma, os valores obtidos foram considerados satisfatórios para análise de resíduos de glifosato em amostras de água, atendendo aos níveis estipulados pela legislação brasileira vigente para valores máximos permissíveis em água para o glifosato.

É necessário também ressaltar que as amostras fortificadas foram concentradas 10 vezes até obtenção do volume final ajustado de 10 mL. Deste modo, foi possível diminuir o limite de detecção e quantificação em aproximadamente 10 vezes.

4.2. Pesticidas em água e sedimento de fundo na bacia do rio Cuiabá

Analisando as propriedades físicas e químicas dos princípios ativos estudados (Tabela 13), observa-se que estas apresentam valores bastante diversificados, o que pode indicar comportamento ambiental distinto entre eles, embora todos apresentem características susceptíveis ao transporte superficial, seja dissolvidos em água ou aderidos a partículas de solo.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) estabelece critérios de classificação dos pesticidas de acordo com o potencial de lixiviação e transporte superficial (COHEN et al., 1995). Dentre esses critérios, são considerados lixiviáveis e com maior probabilidade de serem transportados superficialmente dissolvidos em água durante o escoamento superficial da água de chuva os pesticidas que possuem solubilidade $> 30 \text{ mg L}^{-1}$, coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo – $K_{oc} < 300-500$, meia-vida no solo $> 2-3$ semanas, meia-vida na água > 25 semanas. Assim, dentre os pesticidas estudados podem ser classificados como lixiviáveis a atrazina, carbendazim, carbofurano, clomazona, diurom, glifosato, imidacloprid, malationa, metolacoloro, metomil, metribuzim, parationa metílica, tebuconazol e tiametoxam. Os demais têm menor mobilidade e possuem maior potencial de serem carregados superficialmente associados às partículas do solo durante eventos de escoamento superficial.

Tabela 13. Propriedades físicas e químicas dos fungicidas, herbicidas e inseticidas monitorados.

	Pesticidas	$K_{oc}^{(1)}$	$S_w^{(2)}$ ($mg L^{-1}$)	$Log^{(3)}$ K_{ow}	$DT50_{solo}^{(4)}$ (dias)	$DT50_{hidr}^{(5)}$ (dias)	$PV^{(6)}$ (mPa)	$K_H^{(7)}$ ($Pa.m^3.mol^{-1}$)
Fungicidas	Carbendazim	225 ^F	8,0	1,48	40,0	350	9×10^{-2}	$3,60 \times 10^{-3}$
	Piraclostrobina	9304	1,9	3,99	32,0	E	$2,6 \times 10^{-5}$	$5,31 \times 10^{-6}$
	Tebuconazol	769 ^F	36,0	3,70	62,0	E	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-5}$
Herbicidas	Atrazina	100	35,0	2,70	75,0	86,0	$3,9 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-4}$
	Clomazona	300	1102	2,54	83,0	E	19,2	$4,2 \times 10^{-3}$
	Diurrom	813	35,6	2,87	75,5	E	$1,15 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-6}$
	Glifosato	1435	10500	-3,20	12,0	E	$1,31 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^{-7}$
	Metolacoloro	120	530	3,40	90,0	E	1,70	$2,4 \times 10^{-3}$
	Metribuzim	37,92 ^F	1165	1,65	11,5	E	$12,1 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-5}$
	Trifuralina	15800	0,221	5,27	181,0	E	9,5	10,2
Inseticidas	Carbofurano	86,5 ^F	322	1,8	29,0	37	$8,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-5}$
	Cipermetrina	156250	0,009	5,30	60,0	179,0	$2,3 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-2}$
	Clorpirifós	8151	1,05	4,70	50,0	25,5	1,43	0,478
	α - endossulfam	11500	0,32	4,74	50,0	20,0	0,83	1,48
	β - endossulfam	11500	0,32	4,74	50,0	20,0	0,83	1,48
	Endossulfam sulfato	5194	0,48	3,66	d.n.e	d.n.e	d.n.e	d.n.e
	Imidacloprid	225 ^F	610	0,57	191	E	$4,0 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-10}$
	λ - cialotrina	157450 ^F	0,005	6,9	25	E	2×10^{-4}	$2,0 \times 10^{-2}$
	Malationa	1800	148	2,75	0,17	6,2	3,1	$1,0 \times 10^{-3}$
	Metomil	72	55000	0,09	7,0	E	0,72	$2,13 \times 10^{-6}$
	Parationa Metílica	240	55	3,0	12	21	0,2	$8,57 \times 10^{-3}$
	Permetrina	100000	0,2	6,1	13	31	2×10^{-3}	$1,89 \times 10^{-1}$
	Tiametoxam	56,2	4100	-0,13	50	E	$6,60 \times 10^{-6}$	$4,70 \times 10^{-10}$

Fonte: (THE PESTICIDE PROPERTIES DATABASE, 2011); ⁽¹⁾ K_{oc} : coeficiente de adsorção à matéria orgânica; ⁽²⁾ S_w : solubilidade em água a 20 °C; ⁽³⁾ K_{ow} : coeficiente de partição octanol/água; ⁽⁴⁾ $DT50_{solo}$: meia-vida no solo; ⁽⁵⁾ $DT50_{hidr}$: meia-vida na água; ⁽⁶⁾ PV: pressão de vapor a 25 °C; ⁽⁷⁾ K_H : constante da Lei de Henry; E: estável (> 200 dias); ^F Calculado pela constante de Freundlich; d.n.e: dados não encontrados.

Ainda com relação ao potencial de transporte superficial, seja dissolvido em água ou associado ao sedimento, os pesticidas foram classificados utilizando os critérios propostos por Goss (1992), conforme pode ser observado na Tabela 14.

Tabela 14. Potencial de transporte superficial dos pesticidas mais utilizados na bacia do rio Cuiabá.

Alto potencial de transporte dissolvido em água	Pesticidas
$t_{1/2}$ no solo > 35 dias; $K_{oc} < 100000$; $S_w \geq 1 \text{ mg L}^{-1}$ ou $K_{oc} \leq 700$ e $10 \leq S_w \leq 100 \text{ mg L}^{-1}$	Atrazina Carbendazim Clomazona Clorpirifós Diurom Imidacloprid Metolacloro Parationa Metfílica Tebuconazol Tiametoxam
Baixo potencial de transporte dissolvido em água	Pesticidas
$K_{oc} \geq 100000$ ou $t_{1/2}$ no solo ≤ 1 dia ou $K_{oc} \leq 100$; $t_{1/2}$ no solo < 35 dias; $S_w < 0,5 \text{ mg L}^{-1}$	λ – cialotrina malationa
Alto potencial de transporte associado ao sedimento	Pesticidas
$t_{1/2}$ no solo ≥ 40 dias; $K_{oc} = 1000$ ou $t_{1/2}$ no solo ≥ 40 dias; $K_{oc} \geq 500$; $S_w = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$	Cipermetrina Clorpirifós Diurom Endossulfam Glifosato Imidacloprid Tebuconazol
Baixo potencial de transporte associado ao sedimento	Pesticidas
$t_{1/2}$ no solo < 1 dia ou ≤ 40 dias; $K_{oc} \leq 500$; $S_w \geq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ou $t_{1/2}$ no solo ≤ 2 dias ou $t_{1/2}$ no solo ≤ 4 dias; $K_{oc} \leq 900$; $S_w \geq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ou $t_{1/2}$ no solo ≤ 40 dias; $K_{oc} \leq 900$; $S_w \geq 2,0 \text{ mg L}^{-1}$	Carbendazim Carbofurano Metomil Metribuzim Parationa Metfílica

Os princípios ativos que não se enquadram em nenhum dos critérios acima são considerados como tendo potencial médio para contaminarem águas superficiais.

A volatilidade, de maneira geral, é determinada pela pressão de vapor. Pesticidas com pressão de vapor maior que 10^{-4} mPa se volatilizam facilmente e permanecem na fase gasosa enquanto aqueles com pressão de vapor inferior a 10^{-6} mPa são encontrados preferencialmente nas partículas (DOBSON et al., 2006). Portanto, das substâncias estudadas aquelas mais sensíveis ao aumento de temperatura, avaliadas pela pressão de vapor são: clomazona > trifuralina > malationa > metolacloro > clorpirifós > endossulfam > metomil > parationa metfílica > metribuzim > carbendazim > carbofurano > atrazina > glifosato > permetrina > tebuconazol > diurom > cipermetrina > λ – cialotrina > piraclostrobina > tiametoxam > imidacloprid. De acordo, ainda, com a Constante de Henry (K_H), os pesticidas podem ser classificados em dois grupos, aqueles com valores de $K_H > 10^{-5} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ desaparecem rapidamente a partir do solo, são

eles: carbendazim, atrazina, clomazona, metolacoloro, trifuralina, cipermetrina, clorpirifós, endossulfam, λ – cialotrina, parationa metílica e permetrina e os compostos com valores de $K_H < 10^{-5} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ que tendem a acumular-se na superfície do solo estão classificados a piraclostrobina, tebuconazol, diurom, glifosato, metribuzim, carbofurano, imidacloprid, metomil e tiametoxam.

Embora o número de princípios ativos estudados seja vinte e três, apenas treze (atrazina, carbendazim, carbofurano, clorpirifós, diurom, endossulfam ($\alpha + \beta + \text{sulfato}$), glifosato, metolacoloro, parationa metílica, permetrina, tebuconazole e trifuralina) apresentam valores estabelecidos para limites máximos na legislação brasileira pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, por meio da Resolução n. 357 de 2005 (BRASIL, 2005), americana (EPA, 2004) e na Organização Mundial da Saúde (WHO, 2008).

A avaliação de lixiviação e transporte superficial acima apresentada utiliza somente as propriedades dos pesticidas. Entretanto as características do meio físico bem como o clima da região influenciam fortemente a distribuição ambiental dos pesticidas, de modo que esta avaliação preliminar pode não corresponder exatamente ao comportamento em campo. Soma-se a isso, o fato das propriedades usadas terem sido extraídas de um banco de dados obtidos, na sua maioria, de estudos efetuados em áreas de clima temperado e podem variar em região tropical (LAABS, 2002b). Por outro lado, informações sobre os solos da bacia são também precárias e dificultam uma avaliação mais precisa. De qualquer maneira, o potencial de lixiviação e principalmente de transporte superficial que é o principal processo que contribui para a contaminação de recursos hídricos superficiais servem para orientar a seleção de pesticidas que representam maior risco de atingir o ambiente aquático.

4.2.1. Pesticidas em águas superficiais

O resultado do monitoramento feito no presente estudo está apresentado na Tabela 15 na qual estão indicadas as concentrações dos pesticidas identificados em água superficial e seus respectivos pontos de coleta.

Apesar de ser usado intensamente na bacia do Rio Cuiabá, o glifosato não foi detectado nas amostras de água. Provavelmente este fato se deve ao elevado coeficiente de sorção do glifosato (1435 mL g^{-1}) o que o torna pouco móvel no ambiente.

Nas amostras de águas superficiais verificou-se a presença de apenas quatro princípios ativos que correspondem ao alfa endossulfam na concentração de $0,36 \mu\text{g L}^{-1}$

detectado no ponto a jusante do rio Vermelho em Rondonópolis (ponto 09), a malationa na concentração de $0,54 \mu\text{g L}^{-1}$ detectada no ponto corresponde ao rio Cuiabá em Porto Cercado (ponto 12), sendo estes detectados no mês de agosto de 2011, a clomazona na concentração de $2,8 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto a jusante do rio Vermelho em Rondonópolis (ponto 09), no mês de dezembro de 2012 e o beta endossulfam, na concentração de $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ detectado no ponto correspondente ao Corixo do Moquem (ponto 14), no mês de março de 2012.

Tabela 15. Concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) de pesticidas em amostras águas superficiais (n=3), por ponto e data de coleta.

PESTICIDAS	Ago/11		Dez/11	Mar/12
	Ponto 09	Ponto 12	Ponto 09	Ponto 14
alfa endossulfam	0,36	-	-	-
beta endossulfam	-	-	-	0,12
clomazona	-	-	2,8	-
malationa	-	0,54	-	-

- <LD

As concentrações de endossulfam e malationa detectadas foram superiores ao limite estabelecido pela Resolução do CONAMA n. 357 de 15 de março de 2005 para águas de classe I e II que é de $0,056$ e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O endossulfam apresenta alta toxicidade para organismos aquáticos e elevada persistência no ambiente (WEBER et al., 2010). Uma vez que este inseticida foi detectado somente em duas amostras, as consequências para o ambiente não devem ser significativas.

A clomazona é um herbicida largamente usado no combate de ervas daninhas de diversas culturas (ZANELLA et al., 2008). No solo, dependendo dos níveis de matéria orgânica e tipo de solo, a meia-vida do clomazona pode ser de 28 a 84 dias. É altamente solúvel em água (1100 mg L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e possui valor de K_{oc} variando entre 150 e $562 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e valor de constante da Lei de Henry de $4.19 \times 10^{-3} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ (ESTÉVEZ et al., 2008).

Estas propriedades da clomazona indicam grande potencial de poluição aquática o que provavelmente justifica a presença desse princípio ativo mesmo em um grande volume de água.

A legislação brasileira não prevê, atualmente, o valor máximo permitido do herbicida clomazona em corpos d'água, impedindo a comparação com a legislação

vigente. De modo semelhante ao endossulfam, a clomazona foi detectada em somente uma amostra.

Em estudo feito por Figueiredo (2012), cujo objetivo foi selecionar os principais atributos (físicos, químicos e microbiológicos) que representam a qualidade da água na sub-bacia do rio Cuiabá, foi avaliada a presença de resíduos de 11 pesticidas, com periodicidade bimestral, em 8 estações de coleta ao longo do rio Cuiabá no período de julho de 2010 a maio de 2011. Dentre os pesticidas estudados, foram detectados o metolacoloro, flutriafol, malationa, clorpirifós e beta endossulfam. Figueiredo (2012) analisou os mesmos pesticidas analisados no presente trabalho, exceto o flutriafol, e reportou a detecção dos princípios ativos malationa e beta endossulfam, em amostras de água superficial.

A baixa frequência de detecção e até mesmo a ausência de detecção da maioria dos analitos estudados deve-se provavelmente ao efeito de diluição, uma vez que o rio Cuiabá é um rio com vazão razoavelmente elevada ($200 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ nos arredores da cidade de Cuiabá) (FIGUEIREDO; SALOMÃO, 2009). A mesma situação se observa nos demais rios estudados (Vermelho e São Lourenço) que são também rios com vazão elevada. Portanto, a baixa detecção dos pesticidas não significa que estes compostos não estejam sendo utilizados na bacia e carregados aos recursos hídricos, convergindo para o rio Cuiabá, mas sim que o volume de água é significativo, podendo implicar na diluição dessas moléculas a níveis abaixo do limite de detecção dos métodos utilizados, ou seja, $0,02$ a $0,12 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para CG/EM (NOGUEIRA, 2011; DORES et al. 2006) e $0,09$ a $0,75 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (RIBEIRO, 2012).

É importante destacar que as concentrações de pesticidas em cursos d'água superficiais podem atingir picos logo após eventos intensos de chuva que podem carrear estas substâncias solubilizadas na água ou enxurrada, ou associadas aos sedimentos transportados. Coletas mensais, como as efetuadas no presente estudo, não permitem a identificação destes picos. Entretanto, devido aos elevados custos analíticos e de coleta, optou-se por esta modalidade de frequência de coleta. Deste modo, é possível que concentrações mais elevadas tenham ocorrido eventualmente nas águas da bacia, mas que não tenham sido observadas.

4.2.2. Pesticidas em sedimento de fundo de rio

Os sedimentos de fundo de rio desempenham uma importante função no processo de caracterização da poluição dos rios e lagos. Eles podem indicar a qualidade

do sistema aquático e assim serem utilizados para detectar a presença de contaminantes. A dinâmica de algumas espécies químicas faz com que os sedimentos atuem como “estoque” e possíveis fontes de poluição, pois os contaminantes (espécies inorgânicas ou orgânicas) não permanentemente fixadas por eles podem ser disponibilizados para a coluna d’água devido a mudanças em parâmetros, como pH, potencial redox ou ação de microrganismos. Também podem ser importante foco de contaminantes, mesmo quando as fontes de contaminações atmosféricas e/ou terrestres já tenham sido controladas ou eliminadas (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Das amostras monitoradas, em sedimentos de fundo de rio Cuiabá, em um período de 12 meses, verificou-se a presença de resíduos de pesticidas naquelas coletadas nos meses de agosto e setembro do ano de 2011 e nos meses de janeiro, fevereiro, abril e julho de 2012, sendo detectadas concentrações variando de 5,7 a 79,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Tabela 16). Os pesticidas detectados são usados com frequência na agricultura e sua presença no sedimento deve-se provavelmente ao seu transporte adsorvido ao material particulado através do escoamento superficial.

Tabela 16. Concentrações de pesticidas detectadas em sedimento de fundo ($\mu\text{g kg}^{-1}$), por ponto de coleta.

PESTICIDAS	Ago/11			Set/11		Jan/12		Fev/12	Abr/12	Jul/12
	SD03	SD11	SD12	SD06	SD11	SD03	SD06	SD14	SD13	SD03
Metolaclo-ro	-	21,2	19,1	-	-	-	-	-	-	-
Permetrina	44,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
λ -cialotrina	33,8	-	60,0	19,7	31,0	-	-	-	-	-
α -endossulfam	-	-	-	-	-	-	13,6	-	-	-
Endo. Sulfato*	-	-	-	-	-	5,7	25,9	79,3	-	-
Clorpirifós	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,5
Malationa	-	-	-	-	-	-	-	-	9,2	-

- < LD; * endossulfam sulfato

Apresentaram contaminação amostras coletadas próximo à nascente, correspondente ao ponto SD03, no município de Rosário Oeste, em afluentes do rio São Lourenço, o Tenente Amaral em Jaciara (SD06), bem como no encontro dos rios Vermelho e São Lourenço (SD11); e também, no rio Cuiabá no Pantanal, em Porto Cercado (SD12), nos pontos correspondentes aos corixos Antonio Alves (SD13) e no Corixo do Moquem (SD14).

Considerando que, desde a década de 70, a expansão da pecuária e da soja em áreas do Planalto tem aumentado o desmatamento e a erosão, pelo fato de vários rios da região, como o Taquari e o São Lourenço, apresentarem elevada capacidade de transporte de sedimentos, o que tem aumentado a deposição de sedimentos no Pantanal e o consequente assoreamento dos rios localizados nas regiões de menor altitude (AGENCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2013), estes resultados indicam que pesticidas utilizados na bacia do Rio Cuiabá e em seus afluentes podem atingir o Pantanal, sendo transportados adsorvidos ao material particulado.

Quanto, ainda, ao potencial de transporte superficial, quando comparado às propriedades físicas e químicas (Tabela 14), verifica-se que três dos pesticidas detectados (α -endossulfam, endossulfam sulfato e clorpirifós) apresentam alto potencial de transporte associado ao sedimento, destacando ainda que o clorpirifós apresenta alto potencial de transporte também dissolvido em água; já o metolacoloro, λ -cialotrina e malationa apresentam maior potencial de transporte dissolvidos em água.

Embora dados atualizados de pesticidas utilizados na área de estudo não puderam ser disponibilizados, usando os dados disponíveis dos anos de 2008 e 2009 (Apêndice B e C), observa-se que dentre os pesticidas detectados em sedimento de fundo, o clorpirifós e endossulfam vinham sendo aplicados nos municípios onde foram detectados, o que sugere que esses pesticidas podem ser transportados associados ao sedimento, ressaltando que ambas as moléculas apresentam persistência considerável, com tempo de meia vida no solo iguais a 50 dias.

A legislação brasileira não prevê atualmente concentrações máximas admissíveis para pesticidas em sedimento, impossibilitando a comparação com os valores determinados. Porém, para os princípios ativos clorpirifós e endossulfam existem valores estabelecidos, pela Holanda, onde verifica-se que as concentrações detectadas para esses pesticidas estão bem acima das máximas admissíveis ($1,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ para clorpirifós e $0,026 \mu\text{g kg}^{-1}$ para o endossulfam).

A área total plantada com culturas temporárias tais como algodão, arroz, cana-de-açúcar, feijão, milho, soja e sorgo (Apêndice D e E), aumentaram em 32,40% nos últimos quatro anos, o que demanda um aumento também na quantidade de pesticidas aplicados nos municípios formadores da bacia (Tabela 5 no item 3.1). Embora novos princípios ativos possam ter surgido e dados atualizados sobre o uso de pesticidas nessas culturas não estão disponíveis, verifica-se que os tipos de culturas de maior predominância não variaram, dessa forma, a grande maioria dos princípios ativos utilizados possivelmente continuaram os mesmos.

Em estudo desenvolvido por Laabs et al. (2002a) na região nordeste do Pantanal no qual foram coletadas amostras de sedimento de fundo nos rios São Lourenço e Cuiabá e na Baía de Siá Mariana, foram detectados ametrina, p,p'DDT, p,p'DDE, desetilatrizona, β -endossulfam, sulfato de endossulfam, simazina em concentrações variando de 0,4 a 4,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, valores estes inferiores aos detectados no presente estudo.

Cunha (2003) avaliou o nível de contaminação de 37 pesticidas no sedimento de rio, coletados nos principais rios às bordas do Pantanal. A amostragem foi feita em duas épocas, novembro de 2001 e fevereiro de 2002, que corresponde ao início das chuvas e final das chuvas respectivamente. Este autor detectou alacloro, ametrina, clorpirifós, p,p' DDE, p,p' DDT, endossulfam sulfato, beta endossulfam, metolacloro, metoxicloro, metribuzim, simazina, terbutilazina, trifluralina. Dos princípios ativos detectados pelo autor, da mesma forma, o metolacloro, o endossulfam sulfato e o clorpirifós também foram também detectados em amostras de sedimento de fundo de rio avaliadas no presente estudo.

Miranda et al. (2008) verificaram a contaminação por resíduos de pesticidas nos sedimentos de fundo de 17 rios formadores do Pantanal, dentre eles, o Cuiabá, o São Lourenço e o Vermelho, que também foram avaliados no presente trabalho. Os compostos identificados em amostras de sedimento incluíram λ -cialotrina (1,0-5,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$), p,p'-DDT (3,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$), deltametrina (20,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e permetrina (1,0-7,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$). Os princípios ativos λ -cialotrina e permetrina também foram avaliados no presente estudo, entretanto, somente a λ -cialotrina foi identificada em amostras de sedimento de fundo de rio apresentando concentrações superiores àquelas verificadas por Miranda.

Quanto à presença de resíduos de pesticidas em sedimento de fundo, não há trabalhos recentes englobando a área em estudo. Os trabalhos citados acima utilizaram amostras já em área de planície e, o presente estudo, amostrou também áreas de planalto. De qualquer maneira, os resultados encontrados não demonstram que esteja

havendo acúmulo de pesticidas no Pantanal, devido, provavelmente à persistência relativamente baixa dos pesticidas em uso atualmente.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em água superficial, verificou-se a presença de apenas quatro princípios ativos, sendo identificados apenas uma vez, são eles α - endossulfam com concentração de $0,36 \mu\text{g L}^{-1}$, β -endossulfam $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$, clomazona $2,8 \mu\text{g L}^{-1}$ e malationa $0,54 \mu\text{g L}^{-1}$. Em sedimentos de fundo foram identificados resíduos de pesticidas nas amostras coletadas nos meses de agosto e setembro de 2011 e nos meses de janeiro, fevereiro, abril e julho de 2012, em concentrações variando de 5,7 a $79,3 \mu\text{g kg}^{-1}$. As duas matrizes estudadas apresentaram contaminação por pesticidas em pontos correspondentes ao Pantanal. Embora a frequência de detecção tenha sido baixa, verificou-se que há potencial para transporte de pesticidas utilizados na bacia do Rio Cuiabá e em seus afluentes podendo atingir o Pantanal, porém não demonstram que esteja havendo acúmulo desses poluentes.

O método proposto para determinação de glifosato em água apresentou bom desempenho, com recuperação de 84 a 101% e coeficientes de variação inferiores a 8%; LD igual a $0,013 \text{ mg L}^{-1}$ e LQ $0,038 \text{ mg L}^{-1}$. Apesar de ser usado intensamente na bacia do Rio Cuiabá, o glifosato não foi detectado nas amostras de água.

Dos princípios ativos identificados em água superficial, o endossulfam e a malation apresentaram concentrações superiores ao limite estabelecido pela Resolução do CONAMA n. 357 de 15 de março de 2005. A legislação brasileira não prevê atualmente concentrações máximas admissíveis para o herbicida clomazona em corpos d'água, assim como para quaisquer pesticidas em sedimento.

Com relação ao potencial de transporte superficial, quando comparado às propriedades físicas e químicas, verificou-se que três dos pesticidas detectados (α -endossulfam, endossulfam sulfato e clorpirifós) apresentam alto potencial de transporte associado ao sedimento, destacando ainda que o clorpirifós apresenta alto potencial de transporte também dissolvido em água; já o metolacoloro, λ -cialotrina e malationa apresentam maior potencial de transporte dissolvido em água. Estas propriedades indicam um potencial de poluição aquática o que provavelmente justifica a presença desses princípios ativos mesmo em um grande volume de água.

6. CONCLUSÃO

O estudo da presença de resíduos de pesticidas no ambiente é importante e requer conhecimentos sobre as propriedades físicas e químicas das moléculas, as condições ambientais e os processos que governam o seu destino nos diferentes compartimentos ambientais. A maior frequência de detecção de pesticidas em sedimento de fundo em relação à água indica que a matriz sedimento é um melhor indicador de contaminação do que a água.

Embora a frequência de detecção tenha sido baixa, verificou-se a presença de resíduos de pesticidas em amostras correspondentes ao Pantanal, nas duas matrizes estudadas, indicando que pesticidas utilizados na bacia do Rio Cuiabá e em seus afluentes podem atingir o Pantanal. Uma vez que as características de planalto e planície dentro da bacia fazem com que o escoamento proveniente do planalto seja direcionado diretamente para o Pantanal, as ações produzidas na parte superior da bacia (planalto) podem ocasionar impactos diretos sobre o pantanal e áreas à jusante. Verificou-se que há potencial para transporte de pesticidas para dentro do ambiente aquático na bacia do Rio Cuiabá mesmo que em concentrações com frequência de detecção baixas.

7. SUGESTÕES

- ✓ Continuar o monitoramento por um período mais longo, porém apenas para sedimento.
- ✓ Atualizar, anualmente, o banco de dados dos princípios ativos mais utilizados nos municípios pertencentes à bacia para que, desta forma, sejam analisados os compostos que estão sendo utilizados na área estudo;
- ✓ Validar metodologia para análise de glifosato, em sedimento de fundo de rio e analisá-lo nesta matriz;
- ✓ Validar metodologia para determinação de pesticidas em sedimento por CLAE;
- ✓ Utilizar estratégias de amostragem diferentes que permitam avaliar os picos de concentração que podem ocorrer após eventos intensos de chuva, sendo necessário para isso, reduzir a quantidade de pontos amostrados, em função do custo elevado.

8. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003**. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos.

ANA, **AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS**. Projeto de Implementação de Práticas de Gerenciamento Integrado de Bacia Hidrográfica para o Pantanal e Alto Paraguai. ANA/GEF/PNUMA/OEA: Subprojeto: Avaliação dos mecanismos financeiros para gerenciamento sustentável da bacia piloto do Rio Cuiabá. Brasília-MT, 2003.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Peer verified method program**: manual on polices and procedures, Arlington: VA, 1993.

BAEK, S.; CHOI, S.; CHANG, Y. Three-year atmospheric monitoring of organochlorine pesticides and olyphlorinated biphenyls in polar regions and the south pacific. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 4475-4482, 2011.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BOUCHARD, D. C.; ENFIELD, C. G.; PIWONI, M. D. Transport processes involving organic chemicals. In: SAWHNEY, BROWN, B. L., (Ed) **Reations and movement of organic chemicals in soil**. Madison: Soil Science Society of America, p. 349-372, 1989.

BRASIL. Congresso Nacional. **Decreto 4.074, de 04 de janeiro de 2002**. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes afins, e dá outras providencias. Diário Oficial da União, 08 jan. 2002.

BRASIL. Congresso Nacional. **Lei 7.802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes afins, e dá outras providencias. Diário Oficial da União, 12 jul. 1989.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Portaria nº 84, de 15 de outubro de 1996**. Estabelece procedimentos a serem adotados para efeito de registro e avaliação do potencial de periculosidade ambiental de agrotóxicos, seus componentes e afins. Diário Oficial da União, 14 out. 1996.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Portaria nº 329, de 02 de setembro de 1985**. Proíbe, em todo o território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados, destinados à agropecuária dentre outros. Diário Oficial da União, 03 set. 1985.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da

qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Diário Oficial da União, 12 dez. 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005**. Diário Oficial da União, 18 mar. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Resolução nº 396 de 03 de abril de 2008**. Diário Oficial da União, 07 abr. 2008.

BRITO, M. N.; JUNIOR, O. P. DE A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129-146, 2003.

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

CARBO, L. **Avaliação do comportamento de pesticidas em solos de lavoura de algodão na região de Primavera do Leste, Mato Grosso**. 2003. 137 f. Dissertação (Mestrado em saúde e ambiente) - Instituto de Saúde Coletiva, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2003.

CARBO, L.; SOUZA, V.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L. Determination of Pesticides Multiresidues in Shallow Groundwater in a Cotton-growing Region of Mato Grosso, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 6, p. 1111-1117, 2008.

COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSFORTH, C. V.; GRANNEY, R.; Offsite transport of pesticides in water: Mathematical models of pesticide Leaching and runoff. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n.12, p. 2109, 1995.

CROMMENTUIJN, T; SIJM, D; BRUIJN, J. de; VAN LEEUWEN, D.; VAN DE PLASSCHE, E. Maximum Permissible And Negligible Concentrations For Some Organic Substances And Pesticides. **Journal of Environmental Management**. v. 58, p. 297–312, 2000.

CORRÊA, C. M. D. **Efeito de óleo de soja na persistência do endosulfan no ambiente**. 2005. 102 f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CUNHA, M. L. **Determinação de Resíduos de Pesticidas em Sedimentos dos principais rios do Pantanal Mato-grossense por CG/EM**. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-graduação em Saúde e Ambiente. Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2003.

DE ARAÚJO, A. S. F. **Biodegradação, extração e análise de glifosato em dois tipos de solo**. 2002, 83 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

DOBSON, R.; SCHEYER, A.; RIZET, A. L.; MIRABEL, O.; MILLET, M. Comparison of the efficiencies of different types of adsorbents at trapping currently used pesticides in the gaseous phase using the technique of high-volume sampling. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, p. 1781–1789, 2006.

DORES, E. F. G. C.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Pesticide levels in ground and surface waters of primavera do leste region, mato grosso, brazil. **Journal of Chromatographic Science**, v. 46, n. 7, p. 585-590, 2008.

DORES, E. F. G. C.; NAVICKIENE, S.; CUNHA, M. L. F.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LAMONICAFREIRE, E. M. Multiresidue determination of herbicides in environmental waters from Primavera do Leste region (Middle West of Brazil) by SPE-GC-NPD. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 17, n. 5, p. 866-873, 2006.

DORES, E. F. G. DE C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente por pesticidas: Vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas em ambiente aquático. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 9, p. 1-18, 1999.

DORES, E.F.G.C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E.M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise preliminar. **Química Nova**, vol. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Normas gerais sobre o uso de agrotóxicos**. (2006). Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozTerrasAltasMatoGrosso/normas_gerais_uso_agrotoxicos.htm>.

ESTÉVEZ, M. A.; PERIAGO, E. L.; CARBALLO, E. M.; GÁNDARA, J. S.; MEJUTO, J. C.; RÍO, L. G. 2008. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 123, 247.

FEMA, **FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DE MATO GROSSO**. Projeto de Recuperação e Conservação da Bacia do Rio Cuiabá. FEMA/EMPAER: Subprojeto: monitoramento da qualidade da água do Rio Cuiabá com ênfase na bacia do Rio Jangada. 2ª versão. Cuiabá: FEMA, 2002. 170p.

FIGUEIREDO, D. M.; SALOMÃO, F. X. T. **Bacia do Rio Cuiabá: uma abordagem socioambiental**. Cuiabá, MT: Entrelinhas: EdUFMT, 2009. 216 p.

FIGUEIREDO, S. B. **Análise multivariada fatorial e de agrupamentos de parâmetros químicos, físicos e microbiológicos da sub-bacia do rio Cuiabá-MT**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) – Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2012.

- FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na Região de Guairá. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, p. 659-667, 2002.
- FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through Field soils – A review. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, p. 25-45, 1996.
- GAYNOR, J. D.; MACTAVISH, D. C.; FINDLAY, W. I. Surface and subsurface transport of atrazine and alachlor from a Brookston clay loam under continuous corn production. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 23, p. 240-245, 1992.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.
- GIL, Y.; SINFORT, C. Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 28, p. 5183-5193, 2005.
- GOSS, D. W.; **Weed Technol.** 6, 701, 1992.
- GRYNKIEWICZ, M.; POLKOWSKA, Z.; GÓRECKI, T.; NAMIEŚNIK, J. Pesticides in precipitation in the Gnańsk region (Poland). **Chemosphere**, v. 43, p. 303-312, 2001.
- GUIMARÃES, G. L. Impactos ecológicos do uso de herbicidas ao meio ambiente. **Série Técnica IPEF**, v. 4, p. 159-180, 1987.
- HAPEMAN, C. J.; MCCONNELL, L. L.; RICE, C. P.; SADEGHI, A. M.; SCHMIDT, W. F.; MCCARTY, G. W.; STARR, J. L.; RICE, P. J.; ANGIER, J. T.; HARMAN-FETCHO, J. A. Current United States Department of Agriculture agricultural research service research on understanding agrochemical fate and transport to prevent and mitigate adverse environmental impacts. **Pest Management Science**, West Sussex, v. 59, n. 6-7, p. 681-690, Jun-Jul., 2003.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Relatório de área plantada por município no Mato Grosso, 2008-2012. (Banco de dados, 2013).
- INSTITUTO DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO ESTADO DE MATO GROSSO. Relatório de consumo de pesticidas no Mato Grosso, 2005-2009. Cuiabá: INDEA-MT, 2011 (banco eletrônico).
- JONES, K. C.; VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. **Environmental Pollution**, v. 100, p. 209-221, 1999.
- LAABS, V., AMELUNG, W., PINTO, A., WANTZEN, M., SILVA, C. J., ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the Northeastern Pantanal Basin, Brazil. **J. Environ. Qual.**, v. 31, p. 1636-1648, 2002a.
- LAABS, V., AMELUNG, W., PINTO, A.; ZECH, W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **J. Environ. Qual.**, v. 31, p. 256-268, 2002b.

LAABS, V., AMELUNG, W., ZECH, W. Multi-residue analysis of corn and soybean pesticides in Brazilian Oxisols using gas chromatography and mass selective detection. **J. Environ. Qual.**, v. 28, p. 1778-1786, 1999.

LANÇAS, F. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. 1ª ed. São Carlos: RiMa, 2004.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. In: CURI, N., MARQUES, J.J., GUILHERME, L.R.G., LIMA, J.M., LOPES, A.S., ALVAREZ V, V.H. (Org.). **Tópicos especiais em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3, p. 335-400.

LERCH, R. N.; BLANCHARD, P. E. Watershed vulnerability to herbicide transport in Northern Missouri and Southern Iowa streams. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 5518-5527, 2003.

LIBOS, M., FILHO, O.C.R., ZEILHOFER, P. Modelagem da Poluição não Pontual na Bacia do Rio Cuiabá Baseada em Geoprocessamento. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. Vol.08. n.04, Out/Dez 2003, 115-135.

LIMA, E. B. N. R. **Modelagem Integrada para Gestão da Qualidade da Água na Bacia do Rio Cuiabá**. 184 p. (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2001.

MALIK, A.; SINGH, V.D K; SINGH, K. P. Occurrence and Distribution of Persistent Trace Organics in Rainwater in an Urban Region (India). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 79, p. 639-645, 2007.

MARCONDES, M. A. **Influência de aplicações de pesticidas na degradação do herbicida 14C-2,4-D em diferentes solos**. São Paulo, 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares, Universidade de São Paulo, 2001.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. MMA, 2007. Programa de Estruturação Institucional da Consolidação da Política Nacional de Recursos Hídricos. BRA/OEA/01/002. **Relatório Parcial – Caracterização das Unidades Naturais e Configuração Atual dos Tipos de Uso/Ocupação da Terra do Estado de Mato Grosso**.

MIRANDA, K. A., CUNHA, M. L. F., DORES, E. F. G. C., CALHEIROS, D. F. Pesticide Residues in River Sediments from the Pantanal Wetland, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health**. Part B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes v.43, p. 717-722, 2008.

MORENO, G.; HIGA, T. C. S. **Geografia de Mato Grosso – Território, Sociedade, Meioambiente**. 1º. Edição. Ed. Entrelinhas. p. 296. 2005.

NAVARRO, S.; VELA, N.; NAVARRO, G. Review. An overview on the environmental behaviour of pesticide residues in soils. **Span. J. Agric. Res.** v.5 n.3, p. 357-375, 2007.

NOGUEIRA, E. N. **Pesticidas e Recursos Hídricos: validação de método analítico e avaliação da distribuição em dois pólos agrícolas de Mato Grosso**. 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) – Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

NOGUEIRA, E. N. **Resíduos de Agrotóxicos em Águas Superficiais, Subterrâneas e Pluviais na Região de Lucas do Rio Verde, Mato Grosso**. 2008. 22-29p. Monografia de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2008.

OLIVEIRA, M. F. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J. (Coord.). **Plantas daninhas e seu manejo**. Guaíba: Agropecuária, 2001. p. 315-362.

PLESE, L. P. M.; PARAÍBA, L. C.; FOLONI, L. L.; TREVIZAN, L. R. P. Kinetics of carbosulfan hydrolysis to carbofuran and the subsequent degradation of this last compound in irrigated rice fields. **Chemosphere**, v. 60, p. 149-156, 2005.

PRATA F.; LAVORENTI A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo. In ALLEONI, L. R. F.; REGITANO, J. B. **Apostila do Simpósio sobre dinâmica de defensivos agrícolas no solo: Aspectos práticos e ambientais**. Piracicaba, SP: ESALQ, 2002, 40-50.

REGITANO, J. B. Propriedades físico-químicas dos defensivos e seu destino no ambiente. **Apostila do Simpósio sobre dinâmica de defensivos agrícolas no solo : Aspectos práticos e ambientais**. Piracicaba, SP: ESALQ, p. 40-50, 2002.

REGITANO, J. B.; PRATA, F.; DIAS, N. M. P.; LAVORENTI, A.; TORNISIELO, V. L. Sorção-dessorção do fungicida clorotalonil em solos com diferentes teores de matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 267-274, 2002.

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

RIBEIRO, A. C. A; DORES, E.F.G.C; AMORIM, R.S.S.; LOURENCETTI, C. Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço-mt: Validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. **Química Nova**, p. 284-290, 2013.

ROCHA, J.C.; ROSA, A. H.; CARDOSO A. A.; **Introdução à Química Ambiental**; Artmed; Ed. 2, 2009; p. 29.

SCORZA, R. P. J. Agrotóxicos e a qualidade dos recursos hídricos: Uma preocupação da Embrapa Agropecuária Oeste. **Agronline**. Publicado em 05 de dezembro de 2007. Disponível em : <<http://www.agronline.com.br/artigos/artigo.php?id=412>>. Acesso em: 05 de janeiro de 2013.

SEMA, SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE, Superintendência de Monitoramento de Indicadores Ambientais. **Relatório de Monitoramento da Qualidade da Água da Região Hidrográfica do Paraguai – 2007 a 2009**. Organizado por FIGUEIREDO, Sérgio Batista e colaboradores. Cuiabá: SEMA/MT; SMIA, 2010.

SEMA, SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE. **Superintendência de Monitoramento de Indicadores Ambientais. Relatório de Monitoramento de Qualidade das Águas da Sub-bacia do Rio Cuiabá, MT – 2005.** Organizado por Adélia Alves Araújo e colaboradores. Cuiabá: SEMA/MT; SMIA, 2006.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. Agrotóxicos: Aspectos Gerais. In: Silva, C. M. M. S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos & Ambiente.** Brasília, DF: Embrapa, 2004.

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

SPADOTTO, C. A.; **Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos.** Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.fmr.edu.br/npi/003.pdf>>. Acesso em: 05 jan. 2013.

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

SPADOTTO, C.A. **Comportamento e Destino Ambiental de Herbicidas.** Comitê de Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2002. Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas>>. Acesso em: 05 jan. 2013.

THE PESTICIDE PROPERTIES DATABASE (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704). Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>>. Acesso em: 12 de março de 2013.

THIER, H. P., ZEUMER, H. **Manual of pesticide residue analysis.** New York: Verlag Chemie, v.01, p. 433, 1987 .

TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S.; CRESTANA, S.; VIEIRA, E. M.; MARTIN-NETO, L. Mecanismos de sorção da atrazina em solos: estudos espectroscópicos e polarográficos. **Comunicado Técnico Embrapa**, n. 14, p.1-7, 1996.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **National Primary Drinking Water Regulations**, mai. 2009. Disponível em <http://www.epa.gov/safewater/consumer/pdf/mcl.pdf>. Acesso em: 20 set. 2012.

UNITED STATES. Pharmacopeia Convention; US Pharmacopeia 24, **Validation of Compendial Methods** <1225>, Rockville, 1999.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E. V.; FARIA, M. V. C. F. Pesticide pollution in water systems in a small rural community in Southeast Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 22, p. 2391-2399, 2006.

WAGENET, R.J.; RAO, P. S. C. Modelling pesticide fate in soils. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling.** Madison: Soil Science Society of America, p. 351-399, 1990.

WAUCHOPE, R. D.; YEH, S.; LINDERS, J. B. H. J.; KLOSKOWSKI, R., TANAKA, K.; RUBIN, B. KÖRDEL, W.; GERSTL, Z.; LANE, M.; UNSWORTH, J. B. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. **Pesticides Management Science**, v. 58, p. 419-445, 2002.

WEBER, J., HALSALL, C. J., MUIR, D., TEIXEIRA, C., SMALL, J., SOLOMON, K., ET AL. Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the arctic. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 15, p. 2966-2984, 2010.

WERF, H. M. G. van der. Assessing the impact of pesticides on the environment. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 60, p. 81-96, 1996.

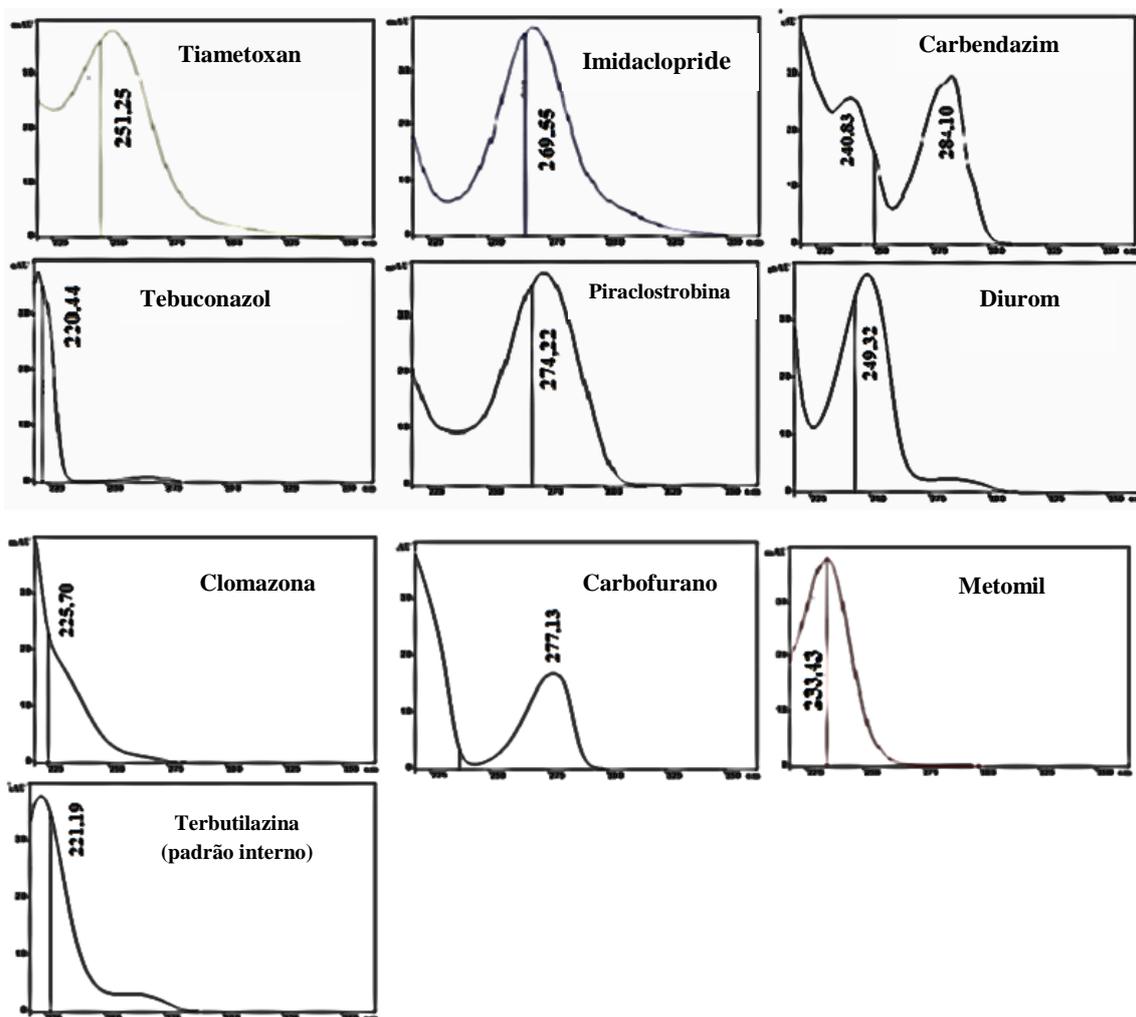
WITTMER, I. K.; BADER, H.-P.; SCHEIDEGGER, R.; SINGER, H.; LUCK, A.; HANKE, I.; CARLSSON, C.; STAMM, C. Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. **Water Research**, v. 44, p. 2850-2862, 2010.

WOLFE, N. L., MINGELGRIN, N., MILLER, G. C. **Abiotic transformation in water, sediments and soils**. In: Cheng, H.H. (Eds.). Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling. Madison: Soil Science Society of America, p. 103-168, 1990.

WOOD, R. 1999. How to validate analytical methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, p. 624-632, 1999.

ZANELLA, R; PRIMEL, E. G.; GONÇALVES, F. F.; MARTINS, M. L.; ADAIME, M. B.; MARCHESANC, E.; MACHADOC, S. L. O. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 5., p. 987-995 , 2008.

APÊNDICE A - Espectros de absorção na região do UV dos pesticidas analisados por CLAE/DAD



APÊNDICE B - Pesticidas consumidos em maior quantidade na bacia do Rio Cuiabá - MT no ano de 2008.

Nascente	Pesticidas	Planalto	Pesticidas
Rosário	GLIFOSATO 2,4-D SAL TRIETANOLAMINA + PICLORAM SAL TRIET METAMIDOPHOS PYRACLOSTROBIN + EPOXICONAZOLE ÓLEO MINERAL	Campo Verde	ATRAZINA GLIFOSATO ÓLEO MINERAL ENDOSULFAN METHOMYL
Nobres	GLIFOSATO METAMIDOPHOS SAL DE AMÔNIO DE GLIFOSATO ATRAZINA ÓLEO MINERAL	Jaciara	TRIFENIL HIDROXIDO DE ESTANHO GLIFOSATO SAL DE AMÔNIO DE GLIFOSATO METHOMYL ATRAZINA
Metropolitana	Pesticidas		
Cuiabá	GLIFOSATO METAMIDOPHOS CLOMAZONE ACEFATO PARATHION METÍLICO	São Pedro da Cipa	GLIFOSATO (SAL DE ISOPROPILAMINA) MSMA HIDRÓXIDO DE COBRE PICLORAM, TRIISOPROPANOLAMINA + 2,4-D, SAL TRIISOPROPANOLAMINA 2,4-D AMINA
Várzea Grande	GLIFOSATO 2,4-D SAL DIMETILAMINA IMIDACLOPRID + BETA-CIFLUTHRIN SULFLURAMIDA 2,4-D SAL TRIETANOLAMINA + PICLORAM SAL TRIET	Rondonópolis	GLIFOSATO METHOMYL ATRAZINA ÓLEO MINERAL GLIFOSATO (SAL DE ISOPROPILAMINA)
		Planície	Pesticidas
Stº Antônio do Leverger	PARAQUAT + DIURON METAMIDOPHOS CARBOSULFAN ÓLEO MINERAL GLIFOSATO	Poconé	2,4-D SAL TRIETANOLAMINA + PICLORAM SAL TRIET AMINOPYLARID + FLUROXIPIR-MEPTILICO GLIFOSATO PICLORAN, SAL TRIETANOLAMINA 2,4-D SAL DIMETILAMINA
Barão de Melgaço	2,4-D + PICLORAN 2,4-D SAL TRIETANOLAMINA + PICLORAM SAL TRIET 2,4-D ESTER ISOCTILICO +PICLORAM +TRICLOPYR 2,4-D SAL DIMETILAMINA DIURON + MSMA	Nossa Senhora do Livramento	2,4-D SAL TRIETANOLAMINA + PICLORAM SAL TRIET FLUROXIPIR MHE + PICLORAM PARAQUAT + DIURON GLIFOSATO PICLORAN, SAL TRIETANOLAMINA

Fonte: INDEA, 2011.

APÊNDICE C - Pesticidas consumidos em maior quantidade na bacia do Rio Cuiabá - MT no ano de 2009.

Nascente	Pesticidas	Planalto	Pesticidas
Rosário	GLIFOSATO ACEFATO CLORPIRIFÓS DIURON + HEXAZINONE SULFLURAMIDA	Campo Verde	ACEFATO SAL DE AMÔNIO DE GLIFOSATO GLIFOSATO TRIFLUXYSULFURON SIDIUM DIURON
Nobres	ACEFATO SAL DE AMÔNIO DE GLIFOSATO ENXOFRE CARBOFURAN CHLORIMURON ETHYL	Jaciara	SAL DE AMÔNIO DE GLIFOSATO ACEFATO GLIFOSATO ATRAZINA AMICARBAZONE
Metropolitana	Pesticidas		
Cuiabá	GLIFOSATO SAL DE AMÔNIO DE GLIFOSATO ATRAZINA SULFLURAMIDA FIPRONIL	São Pedro da Cipa	DIURON + HEXAZINONE
Várzea Grande	FIPRONIL ACEFATO TERRA DIATOMÁCEA SULFLURAMIDA FOSFETO DE ALUMÍNIO	Rondonópolis	ACEFATO ATRAZINA GLIFOSATO FOSFETO DE ALUMÍNIO THIODICARB
		Planície	Pesticidas
Stº Antônio do Leverger	SAL DE AMÔNIO DE GLIFOSATO GLIFOSATO DIFLUBENZURON DIURON + HEXAZINONE CARBOFURAN	Poconé	DIURON + HEXAZINONE CARBOFURAN FIPRONIL CLORPIRIFÓS SULFLURAMIDA
Barão de Melgaço	FIPRONIL OXICLORETO DE COBRE FOSETYL-AL ÓXIDO DE COBRE FOSFETO DE ALUMÍNIO	Nossa Senhora do Livramento	DIURON + HEXAZINONE FIPRONIL SULFLURAMIDA SAL DE AMÔNIO DE GLIFOSATO OXICLORETO DE COBRE

Fonte: INDEA, 2011.

APÊNDICE D - Área plantada de lavoura temporária, em hectare, na área de estudo no ano de 2011.

Nascente	Lavoura Temporária	Área Plantada (hectare)	Planalto	Lavoura Temporária	Área Plantada (hectare)		
Rosário Oeste	Algodão herbáceo (em caroço)	-	Campo Verde	Algodão herbáceo (em caroço)	85700		
	Arroz (em casca)	500		Arroz (em casca)	830		
	Cana-de-açúcar	40		Cana-de-açúcar	5		
	Feijão (em grão)	170		Feijão (em grão)	6200		
	Soja (em grão)	4525		Soja (em grão)	171000		
	Sorgo (em grão)	1015		Sorgo (em grão)	5000		
	Milho (em grão)	1488		Milho(em grão)	71220		
Nobres	Algodão herbáceo (em caroço)	-	Jaciará	Algodão herbáceo (em caroço)	8073		
	Arroz (em casca)	460		Arroz (em casca)	250		
	Cana-de-açúcar	40		Cana-de-açúcar	15826		
	Feijão (em grão)	20		Feijão (em grão)	-		
	Soja (em grão)	16650		Soja (em grão)	33545		
	Sorgo (em grão)	1120		Sorgo (em grão)	400		
	Milho (em grão)	5090		Milho(em grão)	11464		
Metropolitana	Lavoura Temporária	Área Plantada (hectare)	São Pedro da Cipa	Algodão herbáceo (em caroço)	-		
Cuiabá	Algodão herbáceo (em caroço)	-				Arroz (em casca)	-
	Arroz (em casca)	-				Cana-de-açúcar	1630
	Cana-de-açúcar	270				Feijão (em grão)	-
	Feijão (em grão)	-				Soja (em grão)	-
	Soja (em grão)	-				Sorgo (em grão)	-
	Sorgo (em grão)	-				Milho (em grão)	45
	Milho (em grão)	350					
Várzea Grande	Algodão herbáceo (em caroço)	-	Rondonópolis	Algodão herbáceo (em caroço)	5700		
	Arroz (em casca)	-		Arroz (em casca)	17		
	Cana-de-açúcar	180		Cana-de-açúcar	50		
	Feijão (em grão)	-		Feijão (em grão)	-		
	Soja (em grão)	-		Soja (em grão)	73000		
	Sorgo (em grão)	-		Sorgo (em grão)	7500		
	Milho (em grão)	150		Milho (em grão)	16500		

Metropolitana	Lavoura Temporária	Área Plantada (hectare)	Planície	Lavoura Temporária	Área Plantada
Stº Antônio do Leverger	Algodão herbáceo (em caroço)	2217	Poconé	Algodão herbáceo (em caroço)	-
	Arroz (em casca)	20		Arroz (em casca)	80
	Cana-de-açúcar	128		Cana-de-açúcar	400
	Feijão (em grão)	-		Feijão (em grão)	40
	Soja (em grão)	19146		Soja (em grão)	-
	Sorgo (em grão)	-		Sorgo (em grão)	-
	Milho (em grão)	6901		Milho (em grão)	432
Barão de Melgaço	Algodão herbáceo (em caroço)	-	Nossa Senhora do Livramento	Algodão herbáceo (em caroço)	-
	Arroz (em casca)	-		Arroz (em casca)	-
	Cana-de-açúcar	30		Cana-de-açúcar	350
	Feijão (em grão)	13		Feijão (em grão)	-
	Soja (em grão)	-		Soja (em grão)	-
	Sorgo (em grão)	-		Sorgo (em grão)	-
	Milho (em grão)	135		Milho (em grão)	500

Fonte: IBGE, 2013.

APÊNDICE E - Área plantada de lavoura temporária, em hectare, na área de estudo no ano de 2012.

Nascente	Lavoura Temporária	Área Plantada (hectare)	Planalto	Lavoura Temporária	Área Plantada (hectare)		
Rosário Oeste	Algodão herbáceo (em caroço)	-	Campo Verde	Algodão herbáceo (em caroço)	77100		
	Arroz (em casca)	1060		Arroz (em casca)	400		
	Cana-de-açúcar	590		Cana-de-açúcar	14		
	Feijão (em grão)	173		Feijão (em grão)	3190		
	Milho (em grão)	3540		Milho (em grão)	81180		
	Soja (em grão)	6783		Soja (em grão)	179000		
	Sorgo (em grão)	300		Sorgo (em grão)	2500		
Nobres	Algodão herbáceo (em caroço)	-	Jaciará	Algodão herbáceo (em caroço)	9148		
	Arroz (em casca)	100		Arroz (em casca)	201		
	Cana-de-açúcar	40		Cana-de-açúcar	17441		
	Feijão (em grão)	1060		Feijão (em grão)	160		
	Milho (em grão)	8122		Milho (em grão)	14738		
	Soja (em grão)	19940		Soja (em grão)	35000		
	Sorgo (em grão)	1680		Sorgo (em grão)	750		
Metropolitana	Lavoura Temporária	Área Plantada (hectare)	São Pedro da Cipa	Algodão herbáceo (em caroço)	-		
Cuiabá	Algodão herbáceo (em caroço)	2262				Arroz (em casca)	1405
	Arroz (em casca)	-				Cana-de-açúcar	-
	Cana-de-açúcar	1320				Feijão (em grão)	40
	Feijão (em grão)	230				Milho (em grão)	-
	Milho (em grão)	23462				Soja (em grão)	-
	Soja (em grão)	38071				Sorgo (em grão)	-
	Sorgo (em grão)	118					
Várzea Grande	Algodão herbáceo (em caroço)	-	Rondonópolis	Algodão herbáceo (em caroço)	84587		
	Arroz (em casca)	-		Arroz (em casca)	461		
	Cana-de-açúcar	60		Cana-de-açúcar	27434		
	Feijão (em grão)	-		Feijão (em grão)	3550		
	Milho (em grão)	180		Milho (em grão)	170377		
	Soja (em grão)	-		Soja (em grão)	405600		
	Sorgo (em grão)	-		Sorgo (em grão)	12700		

Metropolitana	Lavoura Temporária	Área Plantada (hectare)	Planície	Lavoura Temporária	Área Plantada
Stº Antônio do Leverger	Algodão herbáceo (em caroço)	780	Poconé	Algodão herbáceo (em caroço)	-
	Arroz (em casca)	-		Arroz (em casca)	115
	Cana-de-açúcar	600		Cana-de-açúcar	4400
	Feijão (em grão)	-		Feijão (em grão)	160
	Milho (em grão)	10922		Milho (em grão)	215
	Soja (em grão)	20294		Soja (em grão)	-
	Sorgo (em grão)	118		Sorgo (em grão)	-
Barão de Melgaço	Algodão herbáceo (em caroço)	-	Nossa Senhora do Livramento	Algodão herbáceo (em caroço)	-
	Arroz (em casca)	-		Arroz (em casca)	-
	Cana-de-açúcar	30		Cana-de-açúcar	380
	Feijão (em grão)	3		Feijão (em grão)	-
	Milho (em grão)	140		Milho (em grão)	550
	Soja (em grão)	-		Soja (em grão)	-
	Sorgo (em grão)	-		Sorgo (em grão)	-

Fonte: IBGE, 2013.