



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA**

LEOVERGILDO RODRIGUES FARIAS

**INVESTIGAÇÃO DE TRAÇOS DE PESTICIDAS EM ÁGUAS SUPERFICIAS DO
RIO BRANCO E NO EFLUENTE DE UMA RIZICULTURA IRRIGADA NO
ESTADO DE RORAIMA**

Boa Vista

2011

LEOVERGILDO RODRIGUES FARIAS

**INVESTIGAÇÃO DE TRAÇOS DE PESTICIDAS EM ÁGUAS SUPERFICIAS DO
RIO BRANCO E NO EFLUENTE DE UMA RIZICULTURA IRRIGADA NO
ESTADO DE RORAIMA**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Química do Programa de Pós-graduação em Química – PPGQ da Universidade Federal de Roraima como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Química Ambiental, com área de concentração Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eduardo Bezerra da Silva

Co-orientadora: Prof^ª PhD. Lisiane dos Santos Freitas

Boa Vista

2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)

F224i Farias, Leovergildo Rodrigues.
Investigação de traços de pesticidas em águas superficiais do Rio Branco e no efluente de uma rizicultura irrigada no Estado de Roraima/ Leovergildo Rodrigues Farias. – Boa Vista, 2011.
62 f. : il

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eduardo B. da Silva.
Co-orientador: Profa. Dra. Lisiane Dos Santos Freitas.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Roraima, Programa de Pós-Graduação em Química.

1- Pesticidas 2 - Paration Metílico. 3 – Roraima. I -Título. II - Silva , Henrique Eduardo B. da.

CDU – 632.153

LEOVERGILDO RODRIGUES FARIAS

**INVESTIGAÇÃO DE TRAÇOS DE PESTICIDA EM ÁGUAS SUPERFICIAS DO RIO
BRANCO E NO EFLUENTE DE UMA RIZICULTURA IRRIGADA NO ESTADO DE
RORAIMA**

Dissertação apresentada como pré-requisito para a conclusão do curso de Mestrado em
Química da Universidade Federal de Roraima, defendida em 14 de fevereiro de 2011 e
avaliada pela seguinte banca examinadora:



Prof. Dr Henrique Eduardo Bezerra da Silva
Orientador - PPGQ - UFRR



Profª. Dra. Teresa Maria Fernandes de Freitas Mendes
PPGQ-UFRR



Profª. Dra. Lisiane dos Santos Freitas
ITP-UNIT

À mulher mais especial de todas,
Geralda; a meus irmãos Leonildo, Leonardo e
Laina; ao meu pai, por tudo e por todos os
momentos que contribuíram para a realização deste
trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha família, pelos meus amigos e, sobretudo por sua presença em minha vida;

Ao Prof. Dr. Henrique Eduardo Bezerra da Silva, pela orientação, dedicação, apoio e incentivo durante a realização deste trabalho;

À Prof^a Dr^a Teresa Maria Fernandes de Freitas Mendes, pela amizade, carisma, contribuições e incentivo;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade de crescimento intelectual;

Ao Programa de Capacitação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa concedida;

À minha mãe, Geralda Rodrigues Farias, pela compreensão, dedicação, paciência, pelas palavras de incentivo, companheirismo e, acima de tudo, pelo amor;

À Prof^a Phd Dr^a Lisiane dos Santos Freitas e ao seu esposo Paulo, pelas valiosas contribuições, amizade e por terem proporcionado a mim liberdade para realização deste trabalho no laboratório;

Aos amigos, Juciara Nascimento, Emerson e Lucas do Laboratório de Tecnologia Limpa da Universidade de Tiradentes – ITP - UNIT, em virtude das valiosas contribuições e pelos momentos de distrações nos intervalos entre as análises;

Ao grande amigo José Lopes Satelles, pela confiança, dedicação e principalmente pela ajuda concedida em todos os momentos;

Às amigas Maria da Consolação Pires de Deus, Viviane Belo e Magda Bequer, pela atenção especial durante o curso;

À amiga Vânia Teles, pela contribuição, debates de assuntos relacionados à pesquisa, pelos momentos de distrações e, ainda, pelo cafezinho de todos os dias;

Aos meus amigos Marcos Denny, Rubem Camelo, Francisco Panero, pelas contribuições concedidas;

À amiga Rosana Doimo, por estar sempre presente e à disposição da equipe do LABGRÃOS;

À amiga Eliana, pelas palavras de incentivo e apoio;

Ao Programa de Cooperação Acadêmico - PROCAD, do qual participei, pela oportunidade de conhecer os trabalhos desenvolvidos no Instituto de Química – UNICAMP e do Centro Politécnico-UFPR;

Ao amigo Prof. Dr. Antônio Alves de Melo Filho e a sua orientanda, Hosana Carolina, pelas contribuições no transcorrer deste mestrado;

A toda minha família, em especial: Laina, Josué, Leonardo, Leonildo filho, Josélia, Inayara Moraes, que acreditaram em mim e na minha capacidade;

Ao companheiro Marcio Oliveira, pela convivência, incentivo e, sobretudo pelas conquistas adquiridas ao seu lado;

A amiga Raimunda Rodrigues, pelas valiosas correções desta dissertação e as conversas paralelas durante os encontros;

Aos colegas do Mestrado em Química, pela caminhada;

A FINEP, pelo laboratório concedido para realização de grande parte deste trabalho;

A todos os professores do PPGQ;

Enfim, aos que acreditaram em mim e se dispuseram a me ajudar em situações difíceis e nos obstáculos que tive que passar e superar para realização deste trabalho.

Sinceros agradecimentos.

“Estar ciente de que a Química é uma ciência filosófica é ter consciência de que a identificação ou a quantificação exata só poderão ser expressas como sendo as de maiores probabilidades. É muita pretensão imaginar que uma amostra de composição quase ou nada conhecida seja qualitativa ou quantitativa relatada em suas espécies, por apenas um sinal analítico isento de reflexão química.”

(Flávio Leite, 2002)

RESUMO

O uso de pesticidas na agricultura é considerado uma das principais causas da contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Estas contaminações ocorrem principalmente pela ação das águas da chuva e de irrigação que provocam os processos de lixiviação, drenagem e escoamento dos pesticidas presentes nas plantações e no solo, que irão atingir correntes de água ou reservatórios. O Estado de Roraima apresenta o cultivo de arroz irrigado como atividade econômica predominante, aumentando anualmente esta forma de cultivo, aliado a este fato, possivelmente existe um aumento na quantidade de pesticidas utilizados. Resíduos de pesticidas estão presentes em águas superficiais em baixas concentrações. Devido a isso, tem aumentado o interesse de vários pesquisadores na investigação e no desenvolvimento de técnicas de determinação desses compostos em diversas matrizes. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi investigar a ocorrência de traços do pesticida organofosforado paration metílico e dos organoclorados endrin, dieldrin e aldrin em águas superficiais do rio Branco e no efluente de uma rizicultura irrigada no Estado de Roraima, utilizando a técnica da extração em fase sólida e a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa. Os resultados obtidos nas duas campanhas realizadas mostraram que, em todas as amostras investigadas, foi detectada a presença do paration metílico acima do limite estabelecido pela USEPA ($2 \mu\text{g L}^{-1}$), não sendo detectados em nenhuma das amostras coletadas os pesticidas aldrin, endrin e dieldrin. Para averiguar a eficiência do processo de extração e do método utilizado, foram feitas recuperações, cujos resultados foram respectivamente 82,8 e 75,20 %, os coeficientes de variação também foram satisfatórios, variando entre 2,12 e 11,1 %. Os limites de detecção e de quantificação foram de 0,5 e $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Do total de amostras investigadas, todas não atenderam ao limite estabelecido para o pesticida paration metílico, indicando a necessidade de continuidade dos trabalhos de investigação e quantificação de pesticidas ao longo do rio Branco e de outros rios que estão localizados próximos às áreas agrícolas do Estado de Roraima.

Palavras chaves: Pesticidas; Paration Metílico; Roraima.

ABSTRACT

The use of pesticides in agriculture is considered a major cause of contamination of surface and groundwater. These infections occur mainly by the action of rain water and irrigation causing the leaching processes, drainage and disposal of pesticides on crops and soil, which will reach streams or reservoirs. The State of Roraima presents the cultivation of rice irrigated as predominant economic activity, increasing this cultivation form annually, ally to this fact, possibly an increase exists in the amount of used pesticides. Being like this, the objective of this work was to investigate the occurrence of lines of the pesticide organofosforado paration methyl and of the organoclorados endrin, dieldrin and aldrin in surface waters of the White river and in the efluente of a rizicultura irrigated in the State of Roraima, using the technique of the extraction in solid phase and the cromatografia in gaseous phase coupled to the mass espectrometria. The results obtained in the two accomplished campaigns showed that, in all of the investigated samples, the presence of the paration metílico was detected above the established limit by USEPA ($2 \mu\text{g L}^{-1}$), not being detected in nenhuma of the collected samples the pesticides aldrin, endrin and dieldrin. To discover the efficiency of the extraction process and of the used method, they were made two recoveries, whose results were 82,8 and 75,20 % respectively, the variation coefficients were also satisfactory, varying between 2,12 and 11,1%. The detection limits and of quantification they were of 0,5 and $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. Of the total of investigated samples, all didn't assist to the established limit for the pesticide paration metílico, indicating the need of continuity of the investigation works and quantification of pesticides along the White river and of other rivers that are located close to the agricultural areas of the State of Roraima.

Key words: Pesticides; Paration Methyl; Roraima.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	Movimento de pesticidas em ambientes aquáticos.....	17
FIGURA 2 -	Fórmula estrutural do paration metílico.....	30
FIGURA 3 -	Processo metabólico do paration metílico.....	31
FIGURA 4 -	Fórmula estrutural do aldrin.....	32
FIGURA 5 -	Fórmula estrutural do dieldrin.....	33
FIGURA 6 -	Fórmula estrutural do endrin.....	34
FIGURA 7 -	Imagem da área de estudo.....	37
FIGURA 8 -	Vista do ponto1 de coleta de amostra.....	38
FIGURA 9 -	Ponto 2 (inverno).....	39
FIGURA 10 -	Ponto 2 (verão).....	39
FIGURA 11 -	Ponto 3.....	39
FIGURA 12 -	Fluxograma do processo de extração.....	42
FIGURA 13 -	Cromatograma referente ao padrão de paration metílico.....	47
FIGURA 14 -	Cromatograma obtido do extrato referente ao ponto 3.....	47

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Valores Máximos Permitidos (VMP) para alguns pesticidas em águas destinadas ao consumo.....	19
TABELA 2 - Níveis permitidos para alguns pesticidas em água superficial.....	20
TABELA 3 - Classificação dos pesticidas em função da DL ₅₀	22
TABELA 4 - Impacto de pesticidas em origens de água superficial (rios e lagos).....	38
TABELA 5 - Coordenadas geográficas e descrição dos pontos de coleta.....	45
TABELA 6 - Resultados médios e seus respectivos coeficientes de variação.....	47

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTAS DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	O uso de pesticidas no Brasil e a rizicultura.....	14
1.2	Contaminação ambiental.....	15
1.2.1	Contaminação das águas por pesticidas.....	15
1.3	Monitoramento de pesticidas em águas superficiais.....	18
1.4	Toxicologia e classes de pesticidas.....	19
1.5	Estudo sobre análise de pesticidas em água e alimentos.....	21
1.6	Cromatografia em Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa.....	28
1.7	Opção pelos pesticidas em estudo.....	29
1.7.1	Paration metílico	29
1.7.1.1	Absorção, metabolismo e excreção do paration metílico.....	31
1.7.2	Aldrin e dieldrin	31
1.7.3	Endrin	34
2	OBJETIVOS	36
2.1	Objetivo geral.....	36
2.2	Objetivos específicos.....	36
3	MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1	Área de estudo.....	37
3.2	Instrumentação.....	39
3.3	Reagentes, solventes e materiais utilizados.....	40
3.4	Limpeza das vidrarias.....	40
3.5	Coleta, armazenamento e transporte das amostras.....	40
3.6	Pré-tratamento das amostras.....	41
3.7	Preparo das soluções de trabalho.....	42
3.8	Figuras de mérito.....	42
3.8.1	Determinações analíticas.....	42
3.8.2	Limite de detecção (LD) e limite de Quantificação (LQ).....	43
3.8.3	Recuperação.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
	REFERÊNCIAS	51
	APÊNDICE	58

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar qualitativa e quantitativamente o pesticida organofosforado paration metílico e os organoclorados endrin, dieldrin e aldrin em águas superficiais do rio Branco e no efluente de uma rizicultura irrigada no Estado de Roraima por CG-MS.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Utilizar a técnica da extração em fase sólida – SPE para a recuperação de pesticidas organofosforados;
- ✓ Verificar se há existência de resíduos do pesticida no efluente da rizicultura e na água do rio Branco, identificando e quantificando por CG-MS;
- ✓ Verificar se as concentrações dos pesticidas estudados estão em conformidade com as legislações vigentes (CONAMA 357/05, Legislação da Comunidade Européia para águas e a legislação da EPA).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

O rio Branco é formado pela confluência dos rios Tacutu e Uraricoera. Ao longo das margens destes rios, nas áreas de várzeas irrigáveis, é marcante o cultivo de arroz irrigado. A água fornecida a uma parte da população de Boa Vista-RR é captada do rio Branco e levando-se em consideração o custo econômico, incluindo a forma de acesso ao local de coleta, optou-se por realizar este trabalho em uma área adjacente à capital, em proximidade a um extenso cultivo de arroz irrigado.

A área de estudo é apresentada na figura 7, em que estão destacados os pontos de coleta assim como a área de cultivo de arroz.



Figura 7: imagem da área de estudo (Google earth, 2010).

A escolha dos pontos de coleta de amostra foi realizada considerando três pontos estratégicos: ponto 1, à montante do efluente da lavoura; ponto 2, no canal do efluente; e ponto 3, à jusante do efluente. Os pontos de coletas foram georreferenciados com auxílio de

um GPS (Global Position System) de marca Gramim. As coordenadas geográficas correspondentes aos respectivos pontos de coletas estão descritas na tabela 4.

Tabela 4 - Coordenadas geográficas e descrição dos pontos de coleta

Número*	Código	Descrição	Coordenadas
1	Ponto 1	A montante do deságüe do efluente	060°39'00,4''W; 02°44'32,7''N
2	Ponto 2	Canal do efluente	060°40'01,4''W; 02°47'30,2''N
3	Ponto 3	A jusante do deságüe do efluente	060°41'45,1''W; 02°50'02,1''N

* número correspondente aos pontos apresentados no mapa da Figura 7.

Uma breve descrição das características dos pontos de coleta é apresentada a seguir.

O ponto 1 está situado no rio Branco, a uma distância aproximada de 250 metros acima do canal do efluente da área de cultivo. Esse ponto é próximo à ponte dos Macuxis. A figura 8 apresenta uma vista deste ponto de coleta de amostra.



Figura 8: Vista do ponto 1 de coleta de amostra.

O ponto 2 está localizado no próprio canal do efluente, cerca de 30 metros de distância da foz deste canal no rio Branco. O fluxo do efluente da lavoura nesse ponto só existe no período de plantação ou no inverno. As figuras 9 e 10 apresentam um panorama desse ponto de coleta.



Figura 9: ponto 2(inverno). Figura10: ponto 2 (verão).

O ponto 3 está situado no rio Branco, a aproximadamente 100 metros abaixo do deságue do canal do efluente da lavoura. Nesse ponto, a água é captada para irrigar o cultivo do arroz. A figura 11 apresenta uma vista desse ponto de coleta.



Figura 11: Ponto 3.

3.2 Instrumentação

Os instrumentos e equipamentos utilizados neste estudo foram:

- ✓ Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa SHIMADZU modelo GCMS-QP2010 PLUS;
- ✓ Bomba a vácuo Scrubber TE – 152 TECNAL;
- ✓ Sistema de manifold SPE Applied Separation para pré-concentração simultânea de 12 amostras;
- ✓ pHmetro portátil pHTEK SP LABOR;
- ✓ Micropipetadores automático com capacidade variável;
- ✓ Incubadora para refrigeração das amostras;
- ✓ Caixas térmicas de isopor;
- ✓ Sistema de purificação de água MS 1000 versão 3.0;

3.3 Reagentes, solventes e materiais utilizados

Os reagentes, solventes e materiais utilizados neste estudo são descritos nos tópicos abaixo:

- ✓ Água ultrapurificada (resistividade de 0,1 μ S);
- ✓ Metanol grau HPLC (VETEC);
- ✓ Acetona grau HPLC (VETEC);
- ✓ Diclorometano grau HPLC (SIGMA-ALDRICH);
- ✓ Membranas acetato de celulose 0,45 μ m;
- ✓ Extran neutro (MERCK);
- ✓ Cartuchos para SPE applied separation C₁₈ 500 mg / 3,0 mL;
- ✓ Padrões de Parathion methyl (USAS).

3.4 Limpezas das vidrarias

Todos os materiais utilizados neste trabalho foram previamente aferidos e limpos, deixando-os imersos durante um período de aproximadamente 12 horas em solução aquosa a 2 % (m/v) de detergente extran neutro. O enxague foi realizado com água deionizada com condutividade de 0,1 μ S, acetona grau HPLC, marca VETEC e, posteriormente, os materiais foram secos à temperatura ambiente. Após limpas, as vidrarias foram acondicionadas em uma bandeja de PVC e cobertas com papel alumínio até o momento de sua utilização (NBR 9898, 1987).

3.5 Coleta, Armazenamento e Transportes das amostras

As amostras foram coletadas em duas campanhas. A primeira foi realizada no mês de julho e a segunda, em agosto, ambas no ano de 2009, após o período do plantio. Em ambas coletas foram utilizados frascos de borossilicato âmbar com capacidade de 1000 mL, previamente identificados com os respectivos pontos de coleta, bem como o horário e a data. Para a coleta, foi feita a remoção das tampas dos frascos, estes foram submergidos com uma

das mãos, de modo que sua boca ficasse a aproximadamente 30 cm abaixo da superfície da água (NBR 9898, 1987).

No local de coleta foram determinados os parâmetros pH e temperatura da água.

Após cada coleta de amostra, os frascos foram devidamente vedados, armazenados com gelo em caixa de isopor e transportados até o Laboratório de Águas da Universidade Federal de Roraima, onde foram resfriados a 4 °C até o momento dos trabalhos experimentais (NBR 9898, 1987).

3.6 Pré-tratamento das amostras

As amostras foram primeiramente filtradas em microfibras filtro de vidro (0,45µm) para retirada do material particulado e, em seguida, foram submetidas à extração em fase sólida (SPE), utilizando-se cartuchos com 500mg de Octadecilsilano (C₁₈), como fase sólida, e previamente condicionados (RISSATO et al., 2004).

As etapas envolvidas neste processo consistiram nos seguintes procedimentos:

- ✓ Condicionou-se o cartucho de extração com 5 mL de metanol a uma vazão de 5 mL min⁻¹, seguido pela passagem de 5 mL de água ultra pura a uma vazão de 5 mL min⁻¹;
- ✓ Realizou-se a inserção de 1000 mL da amostra aquosa no cartucho SPE, mantendo a vazão de 5 mL min⁻¹;
- ✓ Fez-se a lavagem do cartucho com 5 mL de água;
- ✓ Secou-se o cartucho sob vácuo, por 25 minutos, para eliminar os traços de água;
- ✓ Realizou-se a eluição do cartucho com 1 mL de diclorometano.

A figura 12 apresenta um fluxograma simplificado das etapas de extração após o condicionamento dos cartuchos. O processo de extração foi realizado no laboratório de Águas da Universidade Federal de Roraima.

Os extratos obtidos foram concentrados por fluxo de nitrogênio N₂ à secura e seu volume reajustado com 500 µL de diclorometano, posteriormente foram derivatizados com padrão de FTA.

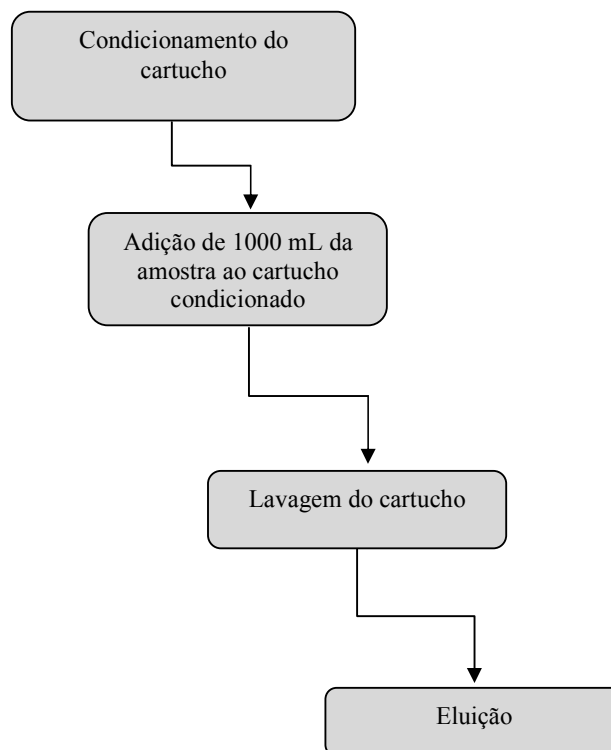


Figura 12– fluxograma do processo de extração.

3.7 Preparo das soluções de trabalho

As soluções padrões utilizadas na calibração do CG-MS foram preparadas individualmente, a partir das diluições das soluções padrões de paration metílico, aldrin, endrin e dieldrin da Ultra Scientific Analytical Solutions (USAS) a 100 mg L^{-1} , nas concentrações : 2, 5, 25, 50 e 100 mg L^{-1} .

3.8. Figuras de mérito

3.8.1 Determinações analíticas

As curvas analíticas dos pesticidas foram obtidas pelas injeções, em triplicatas de $1 \mu\text{L}$ das soluções padrões nas concentrações de 2, 5, 25, 50 e 100 mg L^{-1} . A construção das curvas de calibração - área versus concentração do pesticida - foi feita com o programa do

equipamento que gera alguns dados estatísticos como: coeficiente angular e linear, coeficiente de correlação da reta obtida, estimativa do desvio padrão da curva e, ainda, coeficiente de variação.

As determinações dos pesticidas - paration metílico, aldrin, dieldrin e endrin - foram realizadas por Cromatografia em fase gasosa com detector de massa ION-TRAP (GC-MS), no Laboratório de Tecnologia Limpas do Instituto Tecnológico de Pesquisa (ITP) da Universidade de Tiradentes (UNIT), na cidade de Aracaju, Sergipe.

A quantificação foi feita empregando-se a padronização externa cuja curva analítica (apêndice A) construída para os pesticidas estudados mostrou coeficientes de correlação (r^2) igual a 0.9999.

Após algumas etapas de desenvolvimento do procedimento cromatográfico, as condições cromatográficas otimizadas para a identificação e quantificação do paration metílico foram as seguintes:

- ✓ Modo de injeção: splitless;
- ✓ Temperatura do injetor: 280 °C;
- ✓ Gás de arraste: He 99,9999 %;
- ✓ Coluna: Rtx-5, diâmetro 0,32 mm e tamanho 30 m;
- ✓ Modo de controle de fluxo: velocidade linear;
- ✓ Pressão: 19,9 Kpa;
- ✓ Fluxo da coluna: 1,5 mL/min;
- ✓ Fluxo da purga: 3,0 mL/min;
- ✓ Temperatura do íon source: 200 °C;
- ✓ Temperatura da interface: 280 °C;
- ✓ Modo de varredura: SIM;
- ✓ Íons monitorados: 109 e 263.

A temperatura da rampa de aquecimento foi iniciada com 70 °C, permanecendo por 2 min., sendo elevada a 180 °C a uma taxa de 15 °C min⁻¹ por 10 min., em seguida aumentada para 280 °C em 15 °C min⁻¹ durante um tempo de 5 min., totalizando uma corrida de 31 min.

3.8.2. Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

O LD expressa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada não necessariamente quantificada, mas com certo limite de confiabilidade por um instrumento

laboratorial (LANÇAS, 2004). O LD pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído, normalmente três vezes, e o método baseado nos parâmetros gerados pela curva analítica (SWARTZ e KRULL, 1998).

O LQ representa a menor concentração da substância em exame que pode ser quantificada com certo limite de confiabilidade utilizando um determinado procedimento experimental. O LQ assim como o LD também pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído, normalmente dez vezes, e o método baseado em parâmetros da curva analítica (SWARTZ e KRULL, 1998).

No presente trabalho a determinação do LD e do LQ foi feita utilizando a relação sinal/ruído. O LD resultou um sinal três vezes maior que o ruído na linha base, bem próximo ao sinal do analito ($LD = 3S/R$), e o LQ resultou do sinal dez vezes maior que o ruído ($LQ = 10S/R$), nas condições cromatográficas estabelecidas, e levando-se em consideração a quantidade da amostra utilizada no método e do volume do extrato.

3.8.3 Recuperação

Apesar de as determinações analíticas terem sido desenvolvidas segundo o método oficial MP8270 da EPA, foram realizadas duas recuperações para averiguar a eficiência do processo de extração. Para tanto, utilizou-se a matriz (água superficial) dos pontos de coleta P2 e P3, na qual se acrescentou solução de paration metílico com concentração de 5 mg L^{-1} e, posteriormente, essas amostras foram submetidas ao procedimento de extração. Os valores da recuperação foram obtidos pelo método de padronização externa.

A recuperação (R) foi calculada através da equação abaixo:

$$R = \frac{\text{Concentração obtida}}{\text{Concentração esperada}} \times 100 \quad (1)$$

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos no estudo sobre a presença de pesticidas em amostras de água do rio Branco permitem concluir:

1. A determinação de resíduos de pesticidas desempenha um papel importante para se verificar a exposição humana e do meio ambiente a estes compostos, permitindo avaliar a conformidade da produção agrícola com as Boas Práticas Agrícolas;
2. Não foram detectados resíduos dos pesticidas organoclorados: aldrin, endrin e dieldrin nas amostras dos pontos coletados;
3. As concentrações do pesticida paration metílico estão acima do limite estabelecido pela EPA;
4. O método utilizado na determinação dos pesticidas se mostrou satisfatório, tendo em vista os valores obtidos para os coeficientes de variação e suas recuperações;
5. É necessário um programa de monitoramento mais amplo, englobando a investigação e quantificação de outros princípios ativos e seus metabólitos que são, atualmente, usados em Roraima.
6. Em todas as amostras investigadas, o índice de paration metílico não atendeu ao limite estabelecido, indicando a necessidade de continuidade do trabalho de investigação e quantificação ao longo do rio Branco e dos outros rios que estão localizados próximos às áreas agrícolas;
7. Diante dos resultados obtidos, evidencia-se a necessidade de se averiguar a qualidade das águas superficiais do Estado de Roraima.

Considerando a influência da atividade agrícola em relação aos recursos hídricos superficiais, algumas intervenções devem ser propostas, com o intuito de minimizar essa influência e garantir a qualidade das águas. Tais intervenções poderiam disponibilizar preliminarmente uma avaliação do comportamento gerado por possíveis contaminantes nessas atividades e, assim, determinar o risco de contaminação das águas superficiais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Desenvolvimento de um programa de monitoramento de pesticidas nos pontos de coleta identificados neste trabalho, objetivando verificar se os teores encontrados apresentam tendência a aumentarem ou a diminuir;
- ✓ Investigar resíduos de pesticidas das mais diferentes classes, em vários pontos dos rios do Estado, principalmente daqueles próximos a locais onde se pratica agricultura;
- ✓ Investigar a ocorrência de pesticidas de diferentes classes, em outras matrizes, tais como alimentos e solos;
- ✓ Obter informações nos órgãos responsáveis pela fiscalização de pesticidas sobre o descarte dos frascos desses compostos, pois, conforme demonstram as imagens do apêndice C, alguns produtores estão enterrando esses frascos diretamente no solo, desrespeitando o disposto na Lei Federal nº 7.802 de 11 julho de 1989, art. 6, § 2º.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. NBR 9897. Rio de Janeiro, 1987.

ALBANIS, T. A.; POMONIS, P. J.; SDOUKOS, A.T. (1986) Organophosphorus and carbamate pesticide residues in the aquatic system of Ioannina basin and Kalamas River (Greece). **Chemosphere**, v. 15, n. 8, p. 1023-1034, jun. 1986.

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

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Brasília. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 19 mar. 2008.

APDA - ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DE DISTRIBUIÇÃO E DRENAGEM DE ÁGUA. **Que estratégia de avaliação na água destinada ao consumo humano**. Conselho Directivo da APDA. P. 1-21, jun. 2001.

APHA - American Public Health Association. Standart Methods for Examination of and Wasterwater. 20. ed. Baltimore: United Book Press, 1999.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARCELÓ, D.; HENNION, M. C. Trace determination of pesticides and their degradation products in water. **Journal of Chromatography**, v. 643, p. 117-143, 1993.

BEYRUTH, Z.; TOMITA, R. Y. **Toxicologia de agrotóxico em ambientes aquáticos**. Instituto Biológico, São Paulo, 2003. Disponível em <<http://www.geocities.com/~esabio/tomita.htm>>. Acesso em: 19 mar. 2008.

BRITO, N. M. *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

CERDEIRA, A. L.; PESSOA, M. C. P. Y.; BONATO, P. S.; QUEIROZ, R. H. C.; LANCHOTE, V. L. Metodologia analítica de resíduo do herbicida 2,4 D em amostra de água em área de cultivo de Cana-de-açúcar. **R. Ecotoxicol e Meio Ambiente**. Curitiba, v. 12, p. 99-110, jan./dez. 2002.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Legislação Ambiental. Disponível em <http://www.nma.gov.br> Acesso em 19 mar. 2008.

CONCEIÇÃO, M. H. Resíduos de Pesticidas em Tomates. **Metodologia Analítica e Avaliação da Exposição Humana**. Brasília, 2002. 125 p. (Tese de doutorado) – Universidade de Brasília.

CORDEIRO, A. C. C.; MEDEIROS, R. D.; GIANLUPPI, D.; PEREIRA, P. R. V. S. **O cultivo do arroz irrigado em Roraima**. Boa Vista: Embrapa Roraima, 2004. 19 p. (Embrapa Roraima. Documentos, 1).

CORDEIRO, A. C. C.; MEDEIROS, R. D. **Características agronômicas e produtividade de grãos de cultivares de arroz irrigado em Roraima**. Boa Vista: Embrapa Roraima, 2002. 2 p. (Embrapa Roraima. Informa, n. 1).

CREPEAU, K. L.; KUIVILA, K. M. Rice pesticide concentrations in the Colusa basin drain and the Sacramento river, California, 1990-1993. **Journal of Environmental Quality**, v.29, n.3, p.926-935, May./Jun. 2000.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT (dicloro difenil tricloroetano) toxicidade e contaminação ambiental – uma revisão. **Química nova**. V. 25, n. 6, p. 995-1002, 2002.

DORES, E. C. G. F.; FREIRE, E. M. D. **Contaminação do Ambiente Aquático por Agroquímicos. Estudo de Caso: Águas Usadas para Consumo Humano em Primavera do Leste – Mato Grosso – Análise preliminar**. Quím. Nova, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

EEC DRINKING WATER GUIDELINE (80/778/EEC), **EEC No. L 229/11-29**, European Union, Brussels, 1980.

EMBRAPA. Cultivo de arroz irrigado no Brasil. **Embrapa Clima Temperado**, 2003. Disponível em <http://www.cpact.embrapa.br>. Acesso em: 19 mar. 2008.

EMBRAPA. Inseticidas Registrados para a Cultura do Arroz e Análise de Parâmetros Indicadores de seu Comportamento no Ambiente. **Circular Técnica**. Santo Antonio de Goiás, dez. 2005.

EMBRAPA. **Recomendações técnicas para o cultivo de arroz irrigado em Roraima**. 2000. Disponível em: http://www.cpafr.embrapa.br/index.php/cpafr/publica_es/documentos/o_cultivo_do_arroz_irrigado_em_roraima. Acesso em: 19 de mar 2008.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. Assessing soil contamination. A reference manual. Roma: FAO, 2000. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/003/X2570E00.htm>> Acesso em: 30 set. 2009.

FARIA, L. S. **Avaliação dos Diferentes Sorventes na Extração em Fase Sólida de Pesticidas em Água. Desenvolvimento e Validação de Metodologia.** Campinas, SP, 2004. 79 p. Dissertação (Mestrado em Química)-UNICAMP.

FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Chromatographic - Mass Spectrometry Food Analysis for Trace Determination of Pesticide Residues, **Elsevier**, Amsterdam, 2005.

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

FERRACINI, V. L.; QUEIROZ, S. C. N.; GOMES, M. A. F.; SANTOS, G. L. Métodos para determinação de hexazinone e tebutiuron em água. **Química nova**, v. 28, n.3, p. 380-382, fev.2005.

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 águas superficial e subterrânea na região de Guaira. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, n.5, p.659-667, mai. 2002.

GARP - Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Agroquímicos; **Manual de Resíduos de Agroquímicos em Alimentos.** 1999.

GASPAR, S. M. F. S.; NUNES, G. S.; PINHEIRO, C. U. B.; JÚNIOR, O. P. A. Avaliação de riscos de pesticidas aplicados no município de Arari-MA: base para o programa de Controle Ambiental do rio Mearim. **Revista. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 15, p. 43-45, jan./dez. 2005.

HATZELL, H. H. Pesticides in surface water from three agricultural basins in south-central Georgia 1993-1995. **USGS**. v. 3, p. 12, mar. 1996.

HUNG, D. Q.; THIEMANN, W. Contamination by selected chlorinated pesticides in surface waters in Hanoi, Vietnam. **Chemosphere**, Vietnam, v. 47, p. 357-367, Abr. 2002.

KIMBROUGH, R. A.; LITKE, D. W. Pesticides in surface water in agricultural and urbana areas of the South Platte River Basin, from Denver, Colorado, to North Platte, Nebraska, 1993 - 1994. **Environ Sci. Thecnol**, v. 30, p. 908-916, 1996.

KITAMI, H.; WATANABE, T.; KITAHARA, T.; ISHIHARA, Y.; TANANO, J.; BUNSEKI-Kagaku, 51 (2002) 1069.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. A.; WANTZEN, M.; SILVA, C. J. ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment and rainfall of the northeastern Pantanal basin, Brazil. **Journal Environmental Quality**, v. 31, p. 1636- 1648, 2002.

LANÇAS, F. M. **Validação de Métodos Cromatográficos**. São Carlos: RiMa, 2004, 62p.

LANÇAS, F.; **Extração em Fase Sólida (SPE)**, 4ª ed., Ed. RiMa: São Carlos, 2004, 93 P.

LEANDRO, C. C.; FUSSELL, R. J.; KEELY, B. J. **J. Chromatogr.**, A 2005, 1085, 207.

LEARD, R. L.; GRANTHAM, B. J.; PESSONEY, G. F. Use of selected freshwater bivalves for monitoring organochlorine pesticide residues in major Mississippi stream systems, 1972-1973. **Pestic. Monit. J.**, n. 14, p. 47-52, set. 1980.

MARCUS, M.; SPIGARELLI, J.; MILLER, H. Organic compounds in organophosporus pesticide manufacturing wastewaters. Springfield, **National Technical Information Service**, Virginia, p. 142 (PB-289821), 1978.

MARQUES, P. R. B. O.; NUNES, G. S.; QUEIROZ, M. E. R.; ORLANDA, J. F. F.; SOUSA, H. S. Análise de pesticidas em amostras ambientais oriundos da barragem de Boa Esperança (PI/MA Brasil): Avaliação Preliminar. **Revista Ecotoxical. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 13-30, jan./dez. 2002.

MEDEIROS, R. D.; CORDEIRO, A. C.; MOREIRA, M. A. B. **Recomendações técnicas para o cultivo do arroz irrigado em Roraima**. Embrapa Roraima, 1999. 25p (Embrapa Roraima. Comunicado Técnico, 78).

MIDWEST RESEARCH INSTITUTE Substitute chemical program - initial scientific and minieconomic review of methyl parathion. Kansas City, Missouri, Midwest Research Institute, 176 pp. Prepared for US Environmental Protection Agency, Criteria and Evaluation Division, Washington, DC.) (EPA-540/1-75-004). 1975.

MOREIRA, M. R. S.; MUCCI, J. L. N.; ABAKERLI, R.B. Monitoramento dos resíduos de carbofurano em área de produção de arroz irrigado- Taubaté, São Paulo. **Arq. Inst. Biol.**, São Paulo, v. 71, n. 2, p. 221-226, abr./jun., 2004.

NATALE, O. E.; GOMEZ, C. E.; PECHEND'ANGELO, A. M.; SORIA, C. A. Waterborne pesticides in the Negro River Basin (Argentina). In: Abbou, R., ed. Hazardous waste: detection, control, treatment. Amsterdam, Oxford, New York, **Elsevier Science Publishers**, p. 879-907, 1988.

NICOSIA, S.; CARR, N.; GONZÁLES, D.A.; ORR, M.K. Off-field movement and dissipation of soil-incorporated carbofuran from three commercial rice fields. **Journal of Environment Quality**, v. 20, p. 532-539, 1991.

PEIXOTO, S. C. **Estudo da Estabilidade a Campo dos pesticidas Carbofurano e Quincloraque em Água de Lavoura de Arroz Irrigado Empregando SPE e HPLC-DAD.** 2007. 129 p. Dissertação (Mestrado em Química)- UFSM, Santa Maria, RS.

PFAENDER, F. K.; SHUMAN, M. S.; DEMPSEY, H.; HARDEN, C. W. Monitoring heavy metal and pesticides in the cape fear river basin of north Carolina. **Water Resources Research Institute of the University of North Carolina.** V. 126, 1977.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEchErs – Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Quim. Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-15, 2009.

PLESE, L. P. M.; SILVA, C. L.; FOLONI, L. L.; PARAÍBA, L. C. Previsão do destino ambiental dos principais herbicidas aplicados na cultura do arroz. **r. ecotoxicol. e meio ambiente**, Curitiba, v. 17, jan./dez. 2007

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

RISSATO, S. R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G. P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Quim. Nova.** V. 27, n. 5, p. 739-743, jun. 2004.

RUHL, J. F.; FONG, A. L.; HANSON, P. E.; ANDREWS, W. J. **Water-quality assessment of part of the upper Mississippi river basin, Minnesota and Wisconsin- Ground-water quality in an agricultural area of Sherburne county, Minnesot,1998.** *Nacional Water-*

Quality Assessment Program.. Disponível em: <<http://waterusgs.gov/pubs/circ1211>>. Acesso em 25 jan. 2009.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. Pesticidas. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 53-58, jan./dez. 2003.

SCHRADER, G. 1963 The development of new insecticidal phosphoric acid esters. Weinheim, Verlag Chemie GmbH, pp. 223-258, German (1963).

SEAPA – SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Disponível em: www.seapa.rr.gov.br. Acesso em: 27 jun. 2008.

SCHULZE, J. A.; MANIGOLD, D. B; ANDREWS, F. L. Pesticides in selected western streams. **Pestic. Monit. J.** v. 7, p73-84, jun. 1973.

SINDAG - SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/EST97989900.zip>. Acesso em: 25 abr. 2008.

SILVA, J. M.; SILVA, E. N.; FARIA, H.P.; PINHEIRO, T. M. M. Agrotóxico e trabalho: uma combinação perigosa para saúde do trabalhador rural. **Ciência & saúde coletiva**. V. 10, p. 891-903. 2005.

SILVA, M. D.; PERALBA, M. C. R.; MATTOS, M. L. T. Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do arroio passo de pilão. **R. Ecotoxicol. E Meio Ambiente**. v. 13, p. 19-28, dez. 2003.

SOSA, A.; LENARDON, A.; MATTASSINI, M. L. Screening of Pesticides via Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, v. 41, n. 2, p. 92-95, fev. 2003.

SMIDERLE, O.; PERREIRA, P. R.; JÚNIOR, M. M. Época de Colheita de Arroz Irrigado BRS 7 TAIM Cultivado em Área de Várzea de Roraima. Boa vista: Embrapa Roraima, 2006, 6 p. (Embrapa Roraima. Comunicado técnico, 18).

SPADOTTO, C.; GOMES, M. A. F.; HORNSBY, A. G. Pesticides leaching potential assessment in multilayered soils. **R. Ecotoxicol. E Meio Ambiente**. v. 12, p. 1-12, jan/dez, 2002.

SWARTZ, M.E.; KRULL, I.S. Validação de métodos cromatográficos. **Pharm. Technol.** p.12-20, jun.1998.

TURGUT, C. The cotamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in küçük Menderes river in turkey, 2000-2002. **Environment international.** Turkey, v. 29, p. 29-32, out. 2002.

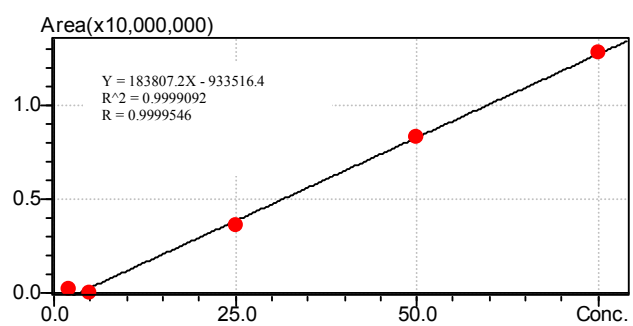
UNESP - Universidade Estadual paulista. O planeta pede água, **Jornal da -UNESP**, n. 158, jul./ago. 2001. Disponível em: <<http://www.unesp.br/aci/jornal/158/especial.htm>> Acesso em: 24 ago 2008.

US-EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>. Acesso em 19 mar. 2008.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Copper.** Genova: WHO, 1998.

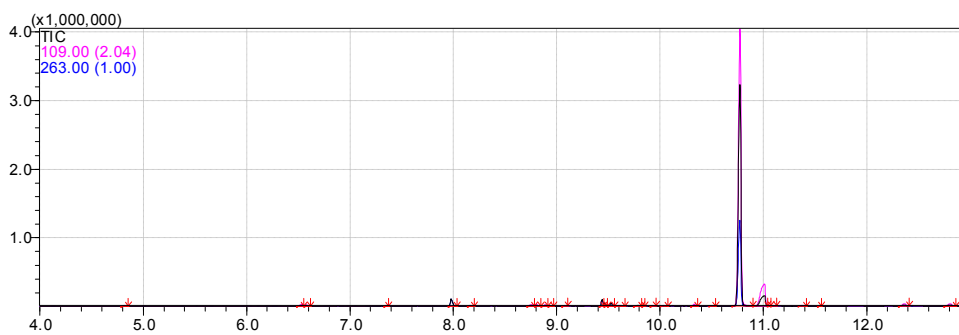
WHO. **Endrin in drinking-water:** background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. Geneva, 2004. 13p.

APÊNDICE A – Curva analítica obtida para o pesticida paration metílico.

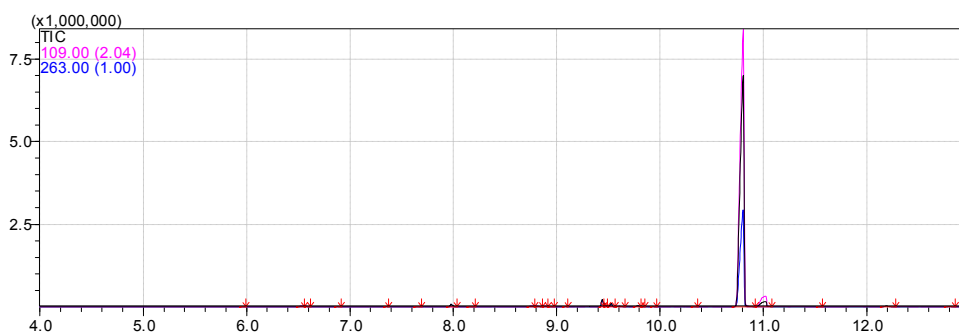


APÊNDICE B – Cromatogramas obtidos na análise de alguns extratos.

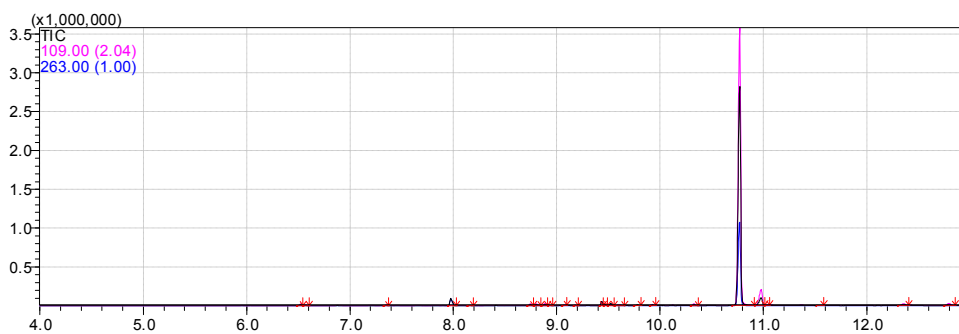
1



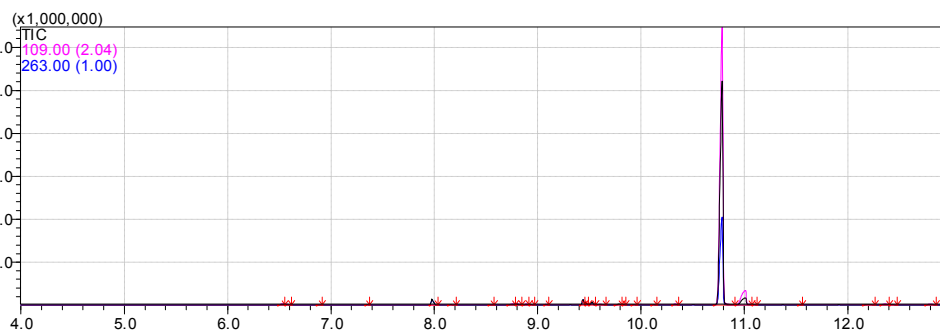
12



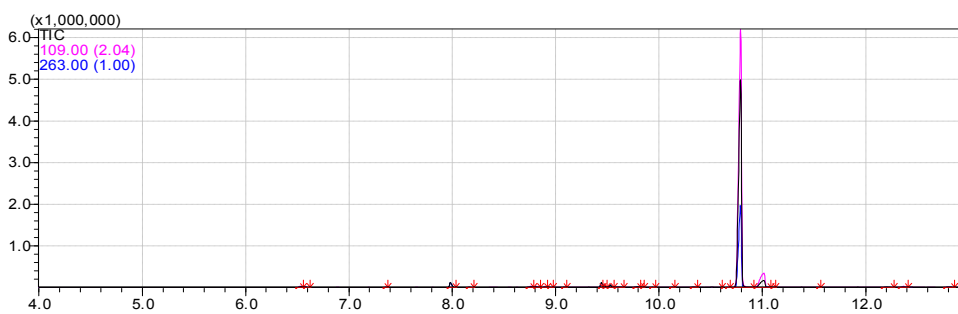
13



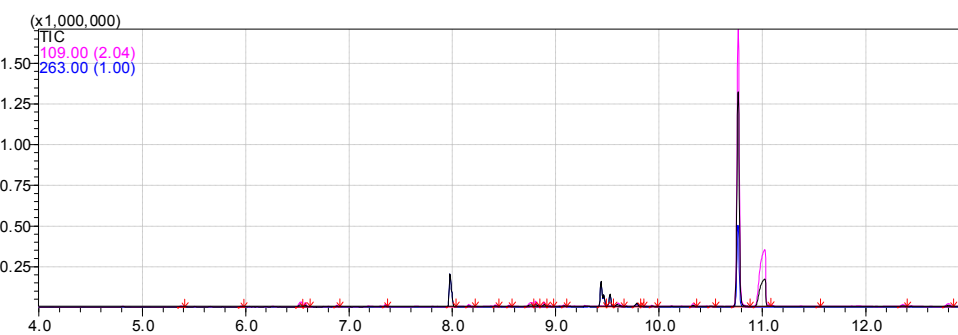
2



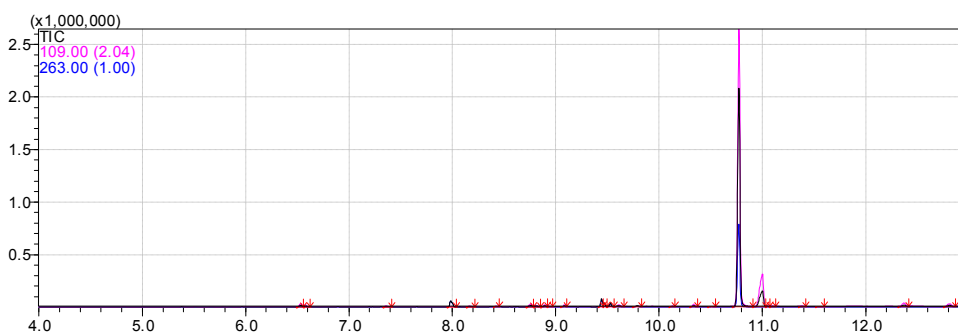
22



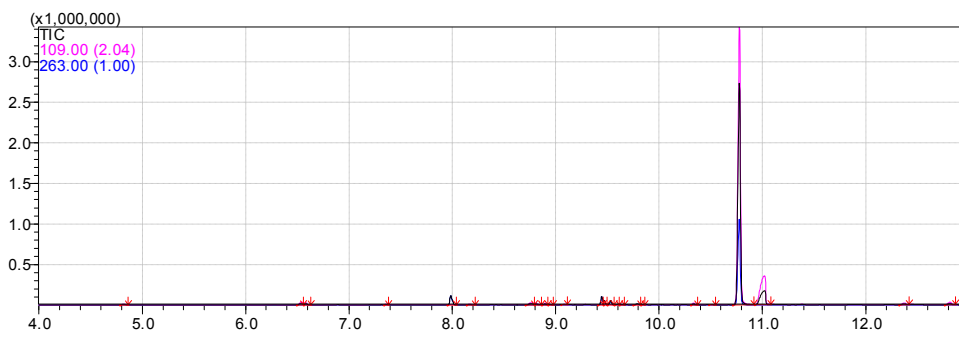
23



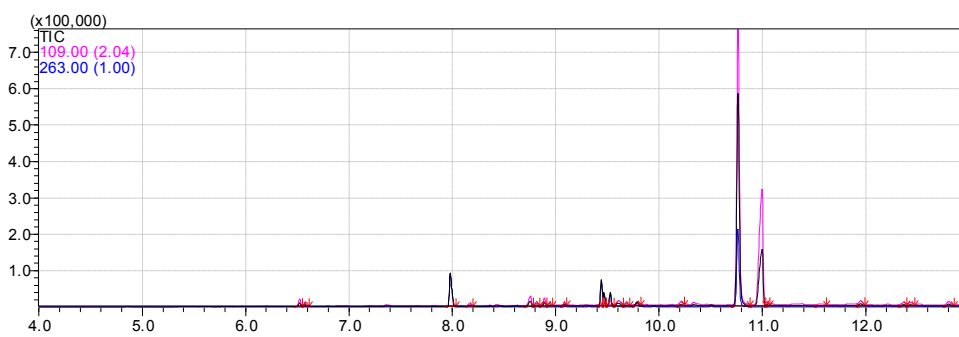
3.1



3.2



3.3



APÊNDICE C – Fotos de frascos de pesticidas enterrados próximo ao rio Branco.

