



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE**

**OCORRÊNCIA DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS
SUPERFICIAIS DA REGIÃO HIDROGRÁFICA DO MÉDIO CURSO DO RIO
PARAÍBA - GRUPOS CARBAMATO E PIRETRÓIDE**

DAYVISON JOSÉ NUNES DO NASCIMENTO

**Campina Grande
Agosto/2016**

DAYVISON JOSÉ NUNES DO NASCIMENTO

**OCORRÊNCIA DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS
SUPERFICIAIS DA REGIÃO HIDROGRÁFICA DO MÉDIO CURSO DO RIO
PARAÍBA - GRUPOS CARBAMATO E PIRETRÓIDE**

Dissertação apresentada no Curso de Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Área: Engenharia de Recursos Hídricos e Sanitária

Orientadores: Profa. Dra. Mônica de Amorim Coura

Profa. Dra. Celeide Maria Belmont Sabino Meira

**Campina Grande/PB
Agosto/2016**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG


- N244o Nascimento, Dayvison José Nunes do.
Ocorrência de princípios ativos de agrotóxicos em águas superficiais da região hidrográfica do médio curso do rio Paraíba – Grupos Carbamato e Piretróide / Dayvison José Nunes do Nascimento. – Campina Grande, 2016.
81 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2016.
"Orientação: Profa. Dra. Mônica de Mônica de Amorim Coura e Profa. Dra. Celeide Maria Belmont Sabino Meira".
Referências.
1. Vigilância de Qualidade de Água. 2. Agrotóxicos em Água. 3. Carbamatos em Água. 4. Piretróides em Água. I. Coura, Mônica de Mônica de Amorim. II. Meira, Celeide Maria Belmont Sabino. III. Título.


CDU 556.18(043)

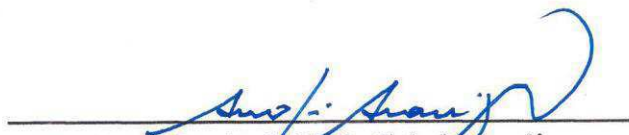
OCORRÊNCIA DE PRINCÍPIOS ATIVOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS
SUPERFICIAIS DA REGIÃO HIDROGRÁFICA DO MÉDIO CURSO DO RIO
PARAÍBA - GRUPOS CARBAMATO E PIRETRÓIDE


DISSERTAÇÃO aprovada em 26/08/2016

BANCA EXAMINADORA


Profª. Dra. Mônica de Amorim Coura
Universidade Federal de Campina Grande - UFCG
Orientadora


Profª. Dra. Celeide Maria Belmont Sabino Meira
Universidade Estadual da Paraíba - UEPB
Coorientadora


Prof. Dr. André Luis Calado Araújo
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Examinador externo


Prof. Dr. Jean César Farias de Queiroz
Universidade Federal de Campina Grande - UFCG
Examinador Interno

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por sempre me conceder bênçãos, saúde e oportunidades de conquistar diversos desafios que a vida apresenta.

À minha família, que me deu o apoio e incentivo necessários para trilhar os meus caminhos.

À Jullyane Mayara Silva Freitas, minha companheira e amiga que sempre está ao meu lado em todos os momentos.

Aos professores Dr. Rui de Oliveira, Dra. Celeide Maria Belmont Sabino Meira, Dra. Mônica de Amorim Coura e Ma. Ruth Silveira Do Nascimento pela orientação, disponibilidade, apoio e confiança constantes e pelos ensinamentos ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Ao Professor Jean Queiroz pela disponibilidade e atenção na etapa inicial do trabalho.

A todos os professores e colegas do grupo de pesquisa Saúde Ambiental que contribuíram e me ajudaram sempre que necessitei.

A todos os meus amigos (as), que ficaram do meu lado e sempre me apoiaram ao longo dessa caminhada.

A turma do mestrado, pela oportunidade de aprendizado com as vivências de cada um. Em especial aos amigos Diego Martins, Laio Ariel, Dyego Lourenço e Marlon Leal por serem a válvula de escape nos momentos de maior preocupação através de conversas e boas risadas em nossas “reuniões étlicas”.

Aos funcionários dos laboratórios de Saneamento da Universidade Federal de Campina Grande e de Análises Farmacêuticas da Universidade Estadual da Paraíba pela constante disponibilidade, em especial aos amigos Paulo e Lidiane pela disponibilidade, paciência e atenção durante a obtenção dos dados do projeto.

À CAGEPA pela liberação para os estudos e permissão para coleta de dados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela disponibilização da bolsa de estudo.

E por fim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Corpos hídricos superficiais são mais susceptíveis à contaminação por agrotóxicos devido às atividades agrícolas desenvolvidas em suas áreas de recarga. Este trabalho avaliou a presença de agrotóxicos do grupo carbamato e piretróide em águas brutas e tratadas dos reservatórios Epitácio Pessoa (Boqueirão), a montante, e Argemiro de Figueiredo (Acauã), a jusante da região hidrográfica do médio curso do rio Paraíba, por meio de metodologia analítica por cromatografia líquida de alta eficiência. Os resultados indicaram que as metodologias apresentaram seletividade, linearidade ($R^2 \geq 0,9982$), precisão e exatidão ($DPR \leq 4,27\%$) e robustez, dentro das especificações estabelecidas pela ANVISA e Inmetro. Do grupo químico carbamato, foram detectados os agrotóxicos aldicarbe sulfona, carbaril e metiocarbe no reservatório de montante e aldicarbe sulfona no reservatório de jusante. Todas as concentrações mantiveram-se dentro dos limites exigidos pelos padrões de potabilidade de água de consumo humano, nacional e/ou internacionais. Apenas o agrotóxico carbaril não apresentou conformidade com a Resolução CONAMA 357/2005, que define as concentrações máximas permitidas para enquadramento de águas superficiais. Do grupo químico piretróide foram detectados os agrotóxicos ciflutrina e flumetrina em ambos os reservatórios estudados. A concentração do agrotóxico ciflutrina manteve-se dentro do padrão de potabilidade internacional, no entanto o princípio ativo flumetrina não apresenta valores limites indicados nos padrões de potabilidade nacional e internacionais. O tratamento convencional para potabilização de água empregado na área de estudo não se mostrou eficiente para a remoção de agrotóxicos.

Palavras-chave: Vigilância de qualidade de água, Agrotóxicos em água, Carbamatos em água, Piretróides em água.

ABSTRACT

Superficial water bodies are more susceptible to pesticide contamination due to agricultural activities in their recharging areas. This study evaluated the presence of carbamate and pyrethroid pesticides group in raw and treated waters from the upstream reservoir Epitácio Pessoa (Boqueirão) and the downstream reservoir Argemiro de Figueiredo (Acauã), in the hydrographic region of the middle course of Paraíba River, northern Brazil, through an analytical methodology by high-performance liquid chromatography. Results indicated that the methodology presented selectivity, linearity ($R^2 \geq 0.9982$), accuracy and precision (RSD $\leq 4.27\%$) and robustness within the specifications set by ANVISA and Inmetro. Of Chemical group carbamate, the pesticides aldicarb sulfone, carbaryl and methiocarb were detected in the upstream reservoir and aldicarb sulfone was detected in the downstream reservoir. All concentrations have remained within the limits required by the national and/or international drinking water standards. Only the pesticide carbaryl did not show compliance with Resolution 357/2005, of Brazilian Environment Ministry, which defines the maximum allowable concentrations for classification of surface waters. The pyrethroid chemical group the cyfluthrin and flumethrin pesticides were detected in both studied reservoirs. The concentration of the pesticide ciflutrina remained within the international potability standard, however the active flumethrin principle has no limits indicated in the standards of national and international potability. Conventional water treatment applied in the study area did not show ability for the removal of carbamate pesticides.

Keywords: Water quality surveillance, Pesticides in water, Carbamates in water, Pyrethroids in water.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)
Agência Executiva de Gestão de Águas do Estado da Paraíba (AESA)
Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC)
Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)
Associação Brasileira de Saúde Coletiva (ABRASCO)
Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc})
Companhia de Água e Esgotos da Paraíba (CAGEPA)
Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB)
Concentração de Referência (CR)
Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)
Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência (CLUE)
Departamento Nacional de Obras Contra a Seca (DNOCS)
Desvio Padrão Relativo (DPR)
Dose Letal 50 (DL50)
Estação de Tratamento de Água (ETA)
Extração da Fase Sólida (EFS)
Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water (CDW)
Food and Agriculture Organization (FAO)
High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) (HPLC)
Índice de Groundwater Ubiquity Score (GUS)
Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)
Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA)
Instituto de Desenvolvimento Municipal e Estadual (IDEME)
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO)
Limite de Detecção (LD)
Limite de Quantificação (LQ)
Litro (L)
Micrograma (μg)
Microlitro (μL)
Micrometro (μm)
Miligrama (mg)
Mililitro (mL)
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA)
Ministério da Saúde (MS)
Minuto (min)
Nanômetro (nm)
Organização Mundial de Saúde (OMS)
Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT)
Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA)
Superintendência de Administração do Meio Ambiente (SUDEMA)

Ultravioleta (UV)

United States Environmental Protection Agency (EPA)

Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)

Valores de meia-vida do composto no solo ($DT50_{\text{solo}}$)

Valores Máximos Desejáveis (VMD)

Valores Máximos Permissíveis (VMP)

Visível (Vis)

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Crescimento da produção agrícola mundial entre os anos 2000 a 2013.	17
Figura 2.2	Comercialização de agrotóxicos por área plantada - 2012.	20
Figura 3.1	Região hidrográfica do médio curso do Rio Paraíba.	43
Figura 3.2	Estação de Tratamento de Água de Gravatá de Queimadas.	46
Figura 3.3	Estação de Tratamento de Água de Itatuba.	46
Figura 3.4	Pontos de coleta das ETA Gravatá de Queimadas (a) e Itatuba (b).	47
Figura 3.5	Pré-filtração.	48
Figura 3.6	Percolação.	48
Figura 3.7	Eluição.	49
Figura 3.8	Filtração e armazenamento.	49
Figura 4.1	Cromatograma de sobreposição das soluções padrão carbamato (20 µg/mL) e prova em branco.	57
Figura 4.2	Cromatograma de sobreposição das soluções padrão piretróide (200 µg/mL) e prova em branco.	58
Figura 4.3	Cromatograma solução padrão carbamato (20 µg/mL).	58
Figura 4.4	Cromatograma solução padrão piretróide (200 µg/mL).	59
Figura 4.5	Curvas analíticas dos princípios ativos do grupo carbamato.	61
Figura 4.6	Curvas analíticas dos princípios ativos do grupo piretróide.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Valor da produção agrícola na Paraíba segundo as principais lavouras de acordo com a safra 2016.	18
Tabela 2.2	Potencial de um agrotóxico atingir mananciais superficiais de acordo com os critérios de Goss.	30
Tabela 3.1	Composição do gradiente de fase móvel.	53
Tabela 4.1	Tempos de retenção para os agrotóxicos do grupo químico carbamato.	59
Tabela 4.2	Tempos de retenção para os agrotóxicos do grupo químico piretróide.	59
Tabela 4.3	Valores das equações e coeficientes de determinação para cada agrotóxico estudado.	62
Tabela 4.4	Valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para cada agrotóxico estudado.	63
Tabela 4.5	Valores obtidos para repetibilidade e precisão intermediária do método cromatográfico.	64
Tabela 4.6	Valores estimados para a robustez do método cromatográfico para os agrotóxicos do grupo químico carbamato.	65
Tabela 4.7	Valores estimados para a robustez do método cromatográfico para os agrotóxicos do grupo químico piretróide.	66
Tabela 4.8	Concentrações dos agrotóxicos do grupo químico carbamato nas águas brutas e tratadas do açude Epitácio Pessoa (Boqueirão) e Argemiro de Figueiredo (Acauã).	67
Tabela 4.9	Concentrações médias dos agrotóxicos do grupo químico carbamato nas águas brutas e tratadas do açude Epitácio Pessoa (Boqueirão) e Argemiro de Figueiredo (Acauã) e VMP's.	68
Tabela 4.10	Concentrações dos agrotóxicos do grupo químico piretróide nas águas brutas e tratadas do açude Epitácio Pessoa (Boqueirão) e Argemiro de Figueiredo (Acauã).	70
Tabela 4.11	Concentrações médias dos agrotóxicos do grupo químico piretróide nas águas brutas e tratadas do açude Epitácio Pessoa (Boqueirão) e Argemiro de Figueiredo (Acauã) e VMP's.	71

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1	-Classificação dos agrotóxicos de acordo com os grupos químicos.	24
Quadro 2.2	-Classificação toxicológica dos agrotóxicos de acordo com a DL 50.	25
Quadro 2.3	-Classificação dos agrotóxicos segundo a periculosidade ambiental.	25
Quadro 2.4	-Dinâmica dos agrotóxicos no meio ambiente.	26
Quadro 2.5	-Fatores que interferem na mobilidade dos agrotóxicos no meio ambiente.	27
Quadro 2.6	-Principais efeitos agudos e crônicos causados pela exposição aos agrotóxicos.	31
Quadro 2.7	-Efeitos à saúde humana ocasionada pela ingestão de agrotóxicos presentes na água de abastecimento.	33
Quadro 3.1	-Agrotóxicos presentes nas soluções padrões.	50
Quadro 4.1	-Principais agrotóxicos comercializados e utilizados na região hidrográfica do médio curso do rio Paraíba.	55

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos.....	16
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i>	16
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	16
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Agricultura no Brasil	17
2.2 O uso de agrotóxicos no Brasil.....	19
2.3 Culturas agrícolas e sua relação com os agrotóxicos	21
2.4 Agrotóxicos	22
2.5 Dinâmica dos agrotóxicos no meio ambiente.....	25
2.6 Problemas no meio ambiente.....	28
2.7 Problemas à saúde humana.....	30
2.8 Legislação e padrões de potabilidade	33
2.9 Remoção de agrotóxicos em sistemas convencionais de tratamento de águas	35
2.10 Monitoramento da presença de agrotóxicos na água de abastecimento no estado da Paraíba	36
2.11 Validação de método cromatográfico.....	37
2.11.1 <i>Especificidade e seletividade</i>	37
2.11.2 <i>Linearidade</i>	38
2.11.3 <i>Faixas de trabalho e linear ou intervalo</i>	39
2.11.4 <i>Precisão</i>	39
2.11.5 <i>Limite de detecção (LD)</i>	40
2.11.6 <i>Limite de quantificação (LQ)</i>	40
2.11.7 <i>Exatidão</i>	41
2.11.8 <i>Robustez</i>	41
3.0 METODOLOGIA	42
3.1 Caracterização da área de estudo.....	42
3.1.1 <i>Açude Epitácio Pessoa</i>	43
3.1.2 <i>Açude Argemiro de Figueiredo</i>	44
3.2 Metodologia de amostragem	45
3.2.1 <i>Levantamento de dados secundários</i>	45
3.2.2 <i>Amostragens</i>	46
3.2.3 <i>Metodologia de extração e concentração das amostras</i>	47
3.3 Aplicação dos métodos cromatográficos.....	50
3.3.1 <i>Materiais e reagentes</i>	50
3.3.2 <i>Preparo das soluções-estoque e soluções-trabalho</i>	52

3.3.3	<i>Preparação da curva de calibração</i>	52
3.3.4	<i>Equipamentos e condições cromatográficas</i>	52
3.3.4	<i>Validação da metodologia analítica</i>	53
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	Principais agrotóxicos utilizados na região hidrográfica do médio curso do rio Paraíba	55
4.2	Validação dos métodos analíticos	57
4.2.1	<i>Seletividade</i>	57
4.2.2	<i>Linearidade</i>	60
4.2.3	<i>Limites de detecção e quantificação</i>	63
4.2.4	<i>Precisão e exatidão</i>	64
4.2.5	<i>Robustez</i>	65
4.3	Determinação de agrotóxicos em amostras de água bruta e tratada	66
4.3.1	<i>Grupo químico Carbamato</i>	66
4.3.2	<i>Grupo químico Piretróide</i>	69
5.0	CONCLUSÃO	72
6.0	REFERÊNCIAS	73

1.0 INTRODUÇÃO

A água é um recurso indispensável para o desenvolvimento social e econômico mundialmente e vem sendo explorada, cada vez mais, devido ao crescimento demográfico.

Junto ao crescimento populacional há a exigência do aumento da produção de alimentos. E, na corrida para a produção alimentícia, o Brasil assumiu o terceiro lugar na escala de produção agrícola do mundo, superado apenas pelos Estados Unidos e pela União Europeia (SILVA & COSTA, 2012). Em contrapartida, a agricultura sem planejamento repercute em uma pressão sobre os recursos hídricos que sofrem com a degradação da qualidade de suas águas.

O modelo de produção agropecuário adotado no Brasil é baseado na “revolução verde”, cujo aumento na produtividade é obtido por meio de plantas melhoradas geneticamente e pelo uso de insumos como fertilizantes químicos e agrotóxicos. A partir do ano de 2008 houve um aumento expressivo do consumo de agrotóxicos no Brasil que assumiu o posto de maior mercado consumidor desses defensivos agrícolas no mundo (EMBRAPA, 2014).

Os agrotóxicos deixam resíduos poluentes classificados na classe geral dos contaminantes emergentes, que representam grave ameaça ao equilíbrio ambiental, podendo ser destacada a degradação da qualidade das águas utilizadas no abastecimento público.

A contaminação das águas superficiais ou subterrâneas por agrotóxicos pode ocorrer diretamente, por meio do escoamento superficial e da lixiviação, e indiretamente, através da pulverização, volatilização dos compostos aplicados nos cultivos e pela formação de poeira do solo contaminado que podem ser transportados por correntes aéreas e se depositarem no solo e na água (ARIAS et al., 2007).

De acordo com Hernández et al. (2013), com base em dados de países ocidentais, baixas doses de pesticidas podem ser absorvidas através do consumo de água potável, podendo, em longo prazo, causar impactos negativos de longa duração sobre a saúde humana, alguns estando relacionados com o aumento de doenças crônico-degenerativas, déficits neurodesenvolvimentais e câncer.

As águas drenadas e transportadas pelos cursos de água da bacia hidrográfica possuem a habilidade de solubilizar, lixiviar e carrear os resíduos das diversas atividades aí desenvolvidas, constituindo excelente meio para a investigação da ocorrência de contaminantes emergentes.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a ocorrência de ingredientes ativos de agrotóxicos nas águas superficiais do eixo Açude Epitácio Pessoa (Boqueirão) - Açude Argemiro de Figueiredo (Acauã), na região hidrográfica do médio curso do Rio Paraíba, como contribuição para as ações de vigilância da qualidade da água, particularmente o desenvolvimento de sistema sentinela para prevenção de danos à saúde e ao meio ambiente, relacionados a essas substâncias.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Realizar levantamento do uso dos principais ingredientes ativos de agrotóxicos na região hidrográfica do médio curso do Rio Paraíba;
- ✓ Determinar e validar métodos cromatográficos para identificação de princípios ativos de agrotóxicos do grupo químico carbamato e piretróide;
- ✓ Monitorar os principais ingredientes ativos de agrotóxicos nas águas brutas e tratadas nas principais estações de tratamento convencionais de água da área de interesse;
- ✓ Relacionar os resultados sobre a ocorrência de contaminantes com os padrões de qualidade nacionais (Resolução 357/2005 e Portaria MS 2914/2011) e internacionais.

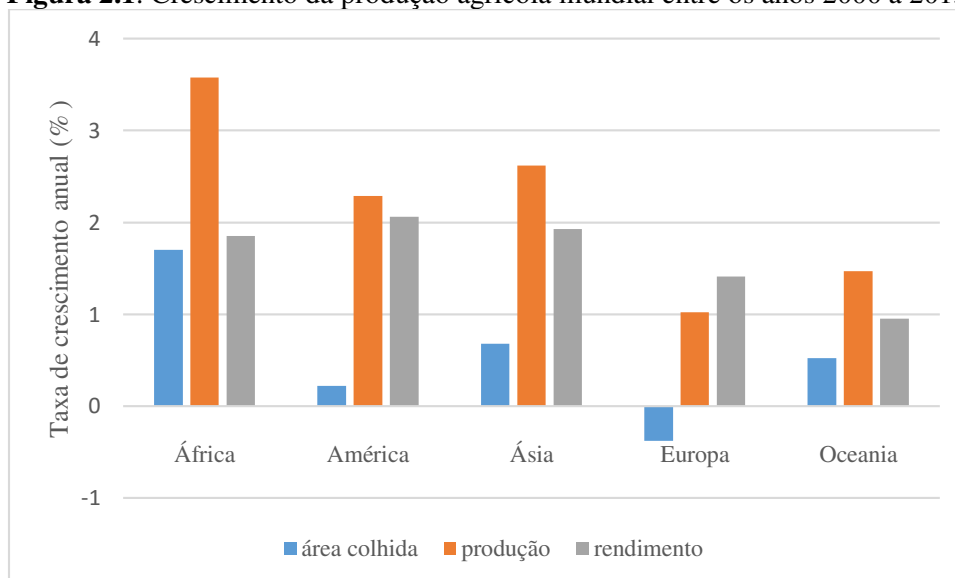
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Agricultura no Brasil

Nas últimas décadas a produção mundial de alimentos e fibras cresceu de forma exponencial para suprir as necessidades alimentares de uma numerosa e crescente população. Em 1970 o mundo tinha 3,693 bilhões de pessoas e produzia 1,225 bilhões de t de grãos em 695 milhões de hectares em uma área colhida per capita de 0,205 hectares. Em 2005 a população mundial já era de 6,453 bilhões, a produção mundial de grãos ultrapassava 2,219 bilhões de t em uma área colhida de 681,7 milhões de hectares e área colhida per capita de 0,106 hectares (SCOLARE, 2006), demonstrando que, a partir desse período, houve um melhoramento nas técnicas de produção fazendo com que houvesse uma redução da área colhida em relação à produção.

No entanto, segundo dados da FAO (2016), a produção agrícola mundial, entre os anos de 2000 e 2013, por continente, atingiu um crescimento médio de 3,585 % na África, 2,286 % na América, 2,621% na Ásia, 1,024 % na Europa e 1,469% na Oceania, como ilustrado na Figura 2.1.

Figura 2.1. Crescimento da produção agrícola mundial entre os anos 2000 à 2013.



Fonte: FAO, 2016.

Fazendo jus ao título de “Celeiro Mundial”, o Brasil ocupa o topo no ranking de produção agrícola de diversos produtos em nível mundial. De acordo com as projeções

realizadas pelo “acompanhamento da safra brasileira de grãos”, realizado pela Conab (2016), a produção estimada de grãos para a safra 2015/2016 é 8,9% menor que a safra passada, no entanto, representa de 189,3 milhões de t, com um aumento da área de produção 0,4% maior que a cultivada na safra 2014/2015, passando de 57,93 para 58,15 milhões de hectares. A “Estatística de Produção Agrícola” do IBGE (2016) fez uma maior projeção, totalizando em 191,8 milhões de t, inferior 8,4% à obtida em 2015, com estimativa da área a ser colhida de 57,5 milhões de hectares.

Ambas as projeções confirmam que os campeões de produção são soja, milho e arroz.

A produção regional de grãos foi apresentada pelo IBGE com a seguinte distribuição: Centro-Oeste, 79,9 milhões de toneladas; Sul, 74,2 milhões de toneladas; Sudeste, 19,7 milhões de toneladas; Nordeste, 11,7 milhões de toneladas e Norte, 6,3 milhões de toneladas. Em relação à safra passada, a região que apresentou maior redução na produção foi o Nordeste que apresentou um decréscimo de 29,2%. A queda da produção do Nordeste é atribuída ao período de baixa pluviosidade enfrentado na região.

O censo ainda demonstra que no estado da Paraíba, apesar de ter uma pequena participação na produção agrícola no Nordeste, quando comparada com outros estados, foi o estado que apresentou maior crescimento da produção de cereais, leguminosas e oleaginosas com um acréscimo de 457,0% com relação à safra de 2015, isso corresponde a 0,1 % a produção brasileira com um total de cerca de 104.431,93 t para uma área 82,1% maior que a última safra o que resulta em 78.092,70 hectares de área plantada. A Tabela 2.1 apresenta os valores da produção agrícola no estado da Paraíba de acordo com as principais lavouras da safra 2016.

Tabela 2.1. Valor da produção agrícola na Paraíba segundo as principais lavouras de acordo com a safra 2016.

Lavouras	Safra 2014 (t)	Safra 2015 (t)	Variação (%)
Algodão (caroço)	275	890	223,6
Amendoim	252	666	164,3
Arroz	360	631	75,3
Batata inglesa	473	1.048	121,6
Cana-de-açúcar	6.802.331	6.891.932	1,3
Feijão (grão)	7.019	40.494	476,9
Laranja	5.448	5.359	-1,6
Mandioca	131.073	151.588	15,7
Milho	10.979	62.601	470,2

Fonte: IBGE, 2016.

De acordo com os dados do Instituto de Desenvolvimento Municipal e Estadual (IDEME, 2016) as atividades agropecuárias representam 4,5 % do produto interno bruto da Paraíba, e dentre elas, a agricultura foi a atividade que apresentou maior crescimento.

Aquino et al. (2014) citou que cerca de 74,6% da receita total obtida por agricultores no estado da Paraíba vem da agricultura e o restante de outras fontes (aposentadorias, pensões, etc), essa produção agrícola engloba um total de 161.287 estabelecimentos dos quais 88,5% são de famílias com prática agrícola familiar e 11,5% não-familiar, mostrando a dependência da produção agrícola no estado da Paraíba.

2.2 O uso de agrotóxicos no Brasil

A agricultura é praticada há milhares de anos, mas o uso de produtos para o controle de pragas tem os primeiros registros a partir da década de 1920. Os agrotóxicos passaram a ser produzidos em maior escala durante a Segunda Guerra Mundial, pois eram utilizados como arma química e, ao serem encerrados os conflitos, as empresas que os fabricavam viram na agricultura um potencial mercado, permitindo o não fechamento de suas portas já que os agrotóxicos, como os herbicidas, eram tidos como uma panacéia contra pragas que ameaçavam as culturas, e ao se fazer uso, estavam livres para sempre, dessas ameaças que consumiam literalmente os lucros deste setor (LONDRES, 2011; LEITE & TORRES, 2008).

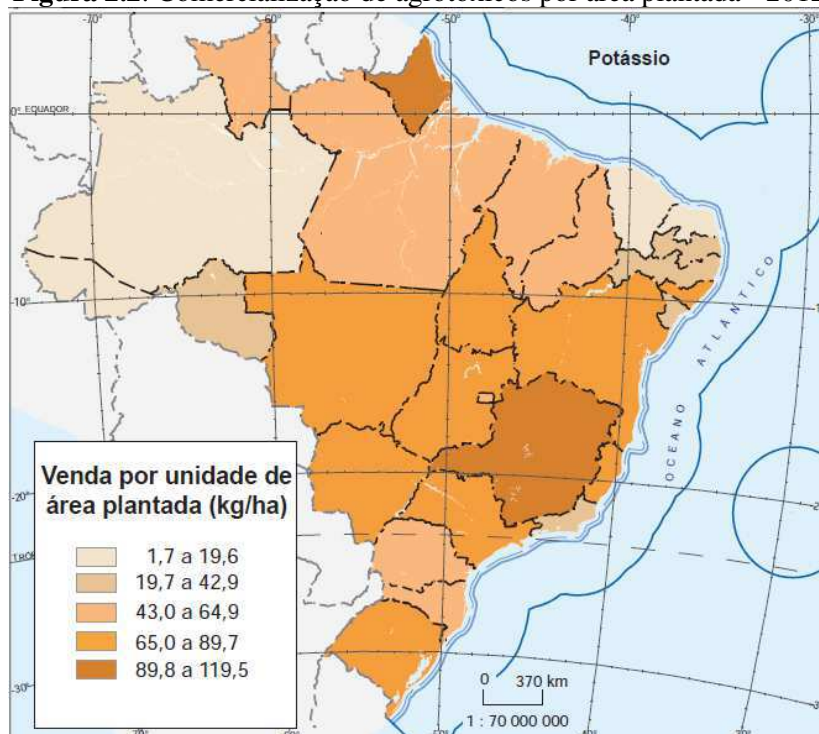
Os maiores promotores da utilização dos agrotóxicos no mundo foram a FAO e o Banco Mundial que propiciaram a implantação do pacote da chamada “Revolução Verde” criada com a finalidade de erradicação da fome através do aumento da escala de produção agrícola por meio de técnicas que modernizavam a agricultura. No Brasil os promotores para a utilização de agrotóxicos foram os programas de incentivos agrícolas governamentais (Sistema Nacional de Crédito Rural e Programa Nacional de Defensivos Agrícolas), criados a partir de 1965, que vinculavam a obtenção de crédito com a obrigatoriedade da compra de insumos químicos, assim como o financiamento para a instalação de empresas produtoras de insumos agrícolas, não deixando de falar também sobre os incentivos fiscais que permitiam a circulação de produtos importados com baixas taxas de impostos (MOREAU, 2015; LONDRES, 2011).

A partir dos anos 1970 foi que o Brasil passou a utilizar os agrotóxicos em larga escala (EMBRAPA, 2014), mas foi a partir dos anos 2000, de acordo com os dados exibidos pela ANVISA e do Observatório da Indústria dos Agrotóxicos da Universidade Federal do

Paraná (2016), que o Brasil notificou dados alarmantes sobre o consumo de agrotóxicos, e saltou para a posição de maior consumidor mundial de agrotóxicos em 2008 com uma aplicação de 986,5 mil toneladas de agrotóxicos, correspondendo a 5,14 kg/habitante, movimentando cerca de US\$ 7 bilhões no mercado de venda de defensivos agrícolas. Ainda segundo os dados exibidos pela ANVISA & UFPR (2016), entre os anos de 2002 e 2012, o mercado brasileiro de agrotóxicos cresceu cerca de 190% enquanto que o mercado mundial cresceu 93%.

Segundo os dados do IBGE (2015) a comercialização de agrotóxicos por área plantada média cresceu cerca de 246 % entre os anos de 2002 e 2012, passando de 2,8 para 6,9 kg/ha, sendo o estado de Goiás o que apresenta maiores valores de comercialização por área plantada e São Paulo o estado com menores valores, como ilustrado na Figura 2.2.

Figura 2.2. Comercialização de agrotóxicos por área plantada - 2012.



Fonte: IBGE 2015

De forma semelhante ao quadro nacional, a Paraíba apresentou um aumento considerável do consumo de agrotóxicos em suas plantações passando de um taxa de consumo (kg/ha) de 0,66 no ano de 2005 para 3,00 até o ano de 2012, e os principais responsáveis por esse incremento são os sistemas de monocultivo em grandes extensões como as plantações de cana-de-açúcar e de milho (BRASIL, 2015).

2.3 Culturas agrícolas e sua relação com os agrotóxicos

A incidência de pragas nas lavouras levou ao crescimento da utilização de agrotóxicos para a produção de alimentos, visto que, a produção agrícola necessitou de um aumento considerável para atender à crescente demanda populacional, assim as extensas áreas de plantio já não podiam mais ser gerenciadas e monitoradas pontualmente o que levaria aos gastos com mão-de-obra, sendo mais barata a aplicação de métodos tecnológicos mais avançados, bem como o uso dos agrotóxicos.

Como citado por Yadav et al. (2015), os agrotóxicos são considerados, em nível mundial, importantes ferramentas de saúde pública e utilizados para combater vetores que comprometem a saúde de lavouras que consecutivamente garantem a produção de alimentos.

A Lei Federal no 7.602/1989 explica que a utilização de agrotóxicos apresenta diversos benefícios que justificam a utilização e aplicação dessas substâncias no país, como por exemplo: aumento das colheitas; aumento da produção de leite e de carne; diminuição das perdas de alimentos em armazéns; diminuição da mão-de-obra nas atividades agrícolas; erradicação de epidemias perigosas; melhor higiene pessoal; desinfecção de instalações e equipamentos.

Porém a Anvisa (2010) faz um alerta sobre a utilização dos agrotóxicos, em meio urbano e meio rural, alegando que são produtos essencialmente perigosos e seu manuseio deve ser feito sob condições de intenso controle, não apenas por ocasião da aplicação, mas também com o isolamento da área na qual foi aplicado.

Mesmo com todos os alertas sobre a utilização de agrotóxicos, tivemos um grande aumento do volume consumido nas lavouras brasileiras, chegando à marca de 852,8 milhões de litros no ano de 2011. Deste volume total consumido, a cultura da soja utilizou 40%, entre herbicidas, inseticidas, fungicidas, acaricidas e outros (adjuvantes, surfactantes e reguladores), em segundo lugar está o milho com 15%, seguido da cana-de-açúcar e do algodão com 10%, depois os cítricos com 7%, o café (3%), o trigo (3%), o arroz (3%), o feijão (2%), a pastagem (1%), a batata (1%), o tomate (1%), a maçã (0,5%), a banana (0,2%) e as demais culturas consumiram 3,3% (ABRASCO, 2012).

Apesar dos baixos valores apresentados do consumo de agrotóxicos nas culturas de maçã, tomate e batata, é importante explicitar que essas culturas apresentam elevadas taxas de aplicações. De acordo com Menezes (2006) as taxas de aplicações para essas culturas no ano de 2000 já ultrapassavam valores de 40 kg/ha.

Dados do IBAMA (2016) demonstram que os agrotóxicos mais intensamente aplicados são os herbicidas com quase 60 % do total, seguidos pelos inseticidas ($\approx 13\%$), fungicidas ($\approx 11\%$), acaricidas ($\approx 8\%$) e outros ($\approx 8\%$).

O amplo uso de herbicidas está associado às práticas de cultivo mínimo e de plantio direto no Brasil, técnicas agrícolas que usam com maior intensidade o controle químico de ervas daninhas (IBGE, 2012).

Segundo Hoffmann (2006) a percepção do agricultor é que as ervas daninhas causam danos às culturas agrícolas maiores que os provocados pelos insetos, pois entram em concorrência com as plantas cultivadas, tirando-lhes uma parte importante de água, de ar, de luz e de elementos minerais; algumas delas são tóxicas para o gado e servem de hospedeiras para certas doenças ou de abrigo para insetos nocivos.

2.4 Agrotóxicos

Os agrotóxicos são substâncias destinadas a matar pragas de plantas, quaisquer que sejam os organismos vivos, como: insetos, ervas daninhas e fungos, que atacam, lesam ou transmitam doenças a plantas e animais.

São contemplados pela Lei Federal no 7.802, de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que define os agrotóxicos como sendo:

“(…) produtos e os 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 bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento”.

A Food and Agriculture Organization (FAO) define agrotóxicos como sendo:

“qualquer substância, ou mistura de substâncias, usadas para prevenir, destruir ou controlar qualquer praga – incluindo vetores de doenças humanas e animais, espécies indesejadas de plantas ou animais, causadoras de danos durante (ou interferindo na) a produção, processamento, estocagem, transporte ou distribuição de alimentos, produtos agrícolas, madeira e derivados, ou que – deva ser administrado para o controle de insetos, aracnídeos e outras pestes que acometem os corpos de animais de criação “(FAO, 2005).

A United States Environmental Protection Agency (EPA) usa a expressão pesticida para referir-se aos agrotóxicos, e os define como sendo qualquer substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga, usada como um regulador vegetal, desfolhante ou dessecante e usada como um estabilizador de

nitrogênio (EPA, 2015).

Existem outras definições ou denominações para agrotóxicos, como os termos, defensivos agrícolas, praguicidas ou produtos fitossanitários. Dentre as definições utilizadas, o termo “defensivos agrícolas” carrega uma imagem errônea de que essas substâncias sejam totalmente benéficas escondendo os efeitos negativos à saúde humana e ao meio ambiente.

Os principais tipos de agrotóxicos são classificados, quanto à sua ação, da seguinte maneira (SILVA & COSTA, 2012):

- Herbicidas – produtos destinados a eliminar ou impedir o crescimento de ervas daninhas. Podem ser classificados de acordo com sua atividade (de contato ou sistêmicos), uso (aplicados no solo, pré-emergentes ou pós-emergentes) e modo de ação sobre o mecanismo bioquímico da planta. Podem ser também classificados em herbicidas não seletivos (que destroem todas as plantas) e seletivos (aqueles que atacam unicamente a praga, preservando a lavoura).
- Inseticidas – são produtos à base de substâncias químicas ou agentes biológicos destinados a eliminar insetos. Há três grandes famílias de compostos químicos: os organossintéticos, os inorgânicos e os botânicos ou bioinseticidas.
- Fungicidas – são agentes físicos, químicos ou biológicos destinados a combater os fungos. Também podem eliminar plantas parasíticas e outros organismos semelhantes.
- Acaricidas – produtos químicos destinados a controlar ou eliminar ácaros, especialmente em frutas cítricas.
- Agentes biológicos de controle – organismos vivos que atuam por meio de uma relação ecológica como a de parasitismo ou de competição com a praga.
- Defensivos à base de semioquímicos – armadilhas semelhantes aos feromônios naturais, que emanam pequenas doses de substâncias voláteis capazes de atrair e capturar insetos. São específicos para cada espécie de praga e agem em concentrações reduzidas e de baixo impacto ambiental.
- Produtos domissanitários – destinam-se às regiões urbanas, com suas principais categorias de produtos divididas em:
 1. Raticidas: utilizados no combate a roedores;
 2. Nematicidas: combate a nematóides;
 3. Molusquicidas: ação de combate a moluscos;
 4. Fumigantes: agem no combate a insetos e bactérias.

Os agrotóxicos também podem ser classificados de acordo com os grupos químicos a que pertencem, como apresentado no Quadro 2.1.

Quadro 2.1. Classificação dos agrotóxicos de acordo com os grupos químicos.

Quanto à ação	Grupo químico	Exemplos
Inseticidas	Inorgânicos	Fosfato de alumínio, arsenato de cálcio
	Extratos vegetais	Óleos vegetais
	Organoclorados	Aldrin,* DDT,* BHC*
	Organofosforados	Fenitroton, Paration, Malation, Metil-paration
	Carbamatos	Carbofurano, carbaril
	Piretróides sintéticos	Deltametrina, Permetrina
	Neonicotinóides	Imidacloprido
	Microbiais	<i>Bacillus thuringiensis</i>
	Fenilpirazóis	Fipronil
Fungicidas	Inorgânicos	Calda bordalesa, enxofre
	Ditiocarbamatos	Mancozeb, Tiram, Metiram
	Dinitrofenóis	Binapacril
	Organomercuriais	Acetato de fenilmercúrio
	Antibióticos	Estreptomicina, Ciclohexamida
	Trifenilestânico	Duter, Brestam
	Compostos formilamina	Triforina, Cloraniformetam
	Fentalamidas	Captafol, Captam
	Triazóis	Tebuconazol
Herbicidas	Inorgânicos	Arsenito de sódio, Cloreto de sódio
	Dinitrofenóis	Bromofenoxim, Dinoseb, DNOC
	Fenoxiacéticos	CMPP; 2,4-D; 2,4,5 -T
	Carbamatos	Profam, Cloroprofam, Bendiocarb
	Dipiridilos	Diquat, Paraquat, Difenzoquat
	Dinitroanilinas	Nitralin, Profluralin
	Benzonitrilas	Bromoxinil, Diclobenil
	Glifosato	Glifosato
	Isoxazolidinona	Clomazona
Desfoliantes	Dipiridilos	Diquat, Paraquat
	Dinitrofenóis	Dinoseb, DNOC
Fumigantes	Hidrocarbonetos halogenados	Brometo de metila, Cloropicrina
	Geradores de metilisocianato	Dazomet, Metam
Raticidas	Hidroxicumarinas	Sulfato de cobre, Cumatetralil, Difenacum
	Indationas	Fenil-metil-pirozolona, Pindona
Moluscocidas	Inorgânicos (aquáticos)	Sulfato de cobre
	Carbamatos (terrestres)	Aminocarb, Metiocarb, Mexacarbato
Nematicidas	Hidrocarbonetos halogenados	Dicloropropeno, DD
	Organofosforados	Diclofention, Fensulfotion
Acaricidas	Organofosforados	Dicofol, Tetradifon
	Dinitrofenóis	Dinocap, Quinometionato

Fonte: TODESCHINI, 2013; PERES, 2003.

No Brasil, a classificação da toxicidade dos agrotóxicos é realizada pelo Ministério da Saúde com base na "Dose Letal 50" (DL50) nas formulações sólidas e líquidas, em quatro classes que também recebem uma identificação do produto por meio da coloração do rótulo

dos mesmos, de acordo com o nível da toxicidade, como apresentado no Quadro 2.2.

Quadro 2.2. Classificação toxicológica dos agrotóxicos de acordo com a DL 50.

Classe	Toxicidade	DL ₅₀	Dose capaz de matar uma pessoa adulta	Cor da faixa no rótulo do produto
I	Extremamente tóxico	≤ 5 mg/kg	uma pitada ou algumas gotas	Vermelha
II	Altamente tóxico	entre 5 e 50 mg/kg	algumas gotas ou 1 colher de chá	Amarela
III	Medianamente tóxico	entre 50 e 500 mg/kg	30g ou 30mL	Azul
IV	Pouco tóxico	entre 500 e 5000 mg/kg	500g ou 500mL	Verde
-	Praticamente não tóxico	> 5000 mg/kg	1kg ou 1L	-

Nota: DL₅₀: Dose letal mediana.

Fonte: BRASIL, 1997.

Em relação à periculosidade ambiental, os agrotóxicos são classificados em quatro classes, como apresentado no Quadro 2.3, por meio da Portaria Normativa nº. 84/1996 do IBAMA, que se baseia nos parâmetros de bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade para diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico dos agrotóxicos.

Quadro 2.3. Classificação dos agrotóxicos segundo a periculosidade ambiental.

Classe	Periculosidade Ambiental
I	Produto Altamente Perigoso
II	Produto Muito Perigoso
III	Produto Perigoso
IV	Produto Pouco Perigoso

Fonte: BRASIL, 1996.

2.5 Dinâmica dos agrotóxicos no meio ambiente

A principal forma de entrada dos pesticidas no meio ambiente é a agricultura através de perdas no momento da aplicação, descarte de vasilhames e lavagem de equipamentos utilizados na aplicação. O comportamento dos agrotóxicos quando dispostos no meio ambiente está relacionado a diversos fatores como as suas propriedades físico-químicas, quantidade e frequência de uso, métodos de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente e as condições meteorológicas. De acordo com Ribas & Matsumura (2009), a

grande variedade de produtos utilizados não nos permite uma modelagem fiel ao comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente, porém alguns processos conhecidos permitem um norteamento sobre como eles podem interagir com outros componentes no meio ambiente por meio dos mecanismos de transferência, que é o processo no qual a molécula é realocada sem sofrer alterações na sua estrutura, e degradação, processo que altera a estrutura química do composto, conforme o Quadro 2.4.

Quadro 2.4. Dinâmica dos agrotóxicos no meio ambiente.

Processos	Consequência	Fatores
Transferência		
Deriva física	Movimento pela ação do vento	Velocidade do vento, tamanho das gotas
Volatilização	Perda por evaporação do solo, da planta ou do ecossistema aquático	Pressão de vapor, velocidade do vento e temperatura
Adsorção	Remoção pela interação com plantas, solo e sedimento	Conteúdo mineral e matéria orgânica, tipo de mineral e umidade
Absorção	Absorção pelas raízes ou ingestão animal	Transporte pela membrana celular, tempo de contato, suscetibilidade
Lixiviação	Translocação lateral e vertical através do solo	Conteúdo de água, macroporos, textura do solo, quantidade do mineral e conteúdo de matéria orgânica
Erosão	Movimento pela ação da água ou do vento	Chuva, velocidade do vento, tamanho das partículas do mineral e da matéria orgânica com moléculas adsorvidas
Degradação		
Fotoquímica	Quebra da molécula devido a absorção de luz solar	Estrutura química, intensidade e duração da luz solar, exposição
Microbiana	Degradação microbiana	Fatores ambientais (pH, umidade, temperatura), condições de nutriente, conteúdo de matéria orgânica
Química	Alteração por processos químicos como hidrólise e reações de oxi-redução	Alto ou baixo pH e fatores ambientais
Metabolismo	Transformação química após absorção pelas plantas e animais	Capacidade de ser absorvido, ser metabolizado e interagir com organismos

Fonte: PIERZYNSKI; SIMS; VANCE, 1994 apud RIBAS & MATSUMURA, 2009.

De acordo com Deubert (1990) os fatores que interferem na mobilidade dos agrotóxicos no meio ambiente são cinco: quantidade de produtos utilizados, solubilidade, persistência, adsorção e taxa de volatilização, como apresentado no Quadro 2.5. Uma vez no ambiente, agrotóxicos mais persistentes tendem a serem fontes de contaminação mais acentuadas. Os agrotóxicos que apresentam altas taxas de solubilidade são mais propícios ao transporte por escoamentos, os que apresentam baixa solubilidade tendem a permanecer no solo.

O processo de adsorção é expresso por meio do coeficiente de adsorção à matéria

orgânica do solo (K_{oc}) que representa a tendência de adsorção do agrotóxico pelo carbono orgânico do solo, ou seja, quanto maior for o valor de K_{oc} , maior será sua sorção ao solo (SILVA et al., 2012). De certa forma, é possível encontrar que a solubilidade de um agrotóxico e o coeficiente K_{oc} são inversamente relacionados, isto é, um aumento na solubilidade resulta em menor adsorção, no entanto não se pode generalizar este efeito para substâncias ionizáveis, devido à obtenção de resultados contraditórios (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011). Portanto, SILVA et al. (2012) explicou de forma presumida que pesticidas com altos valores de K_{oc} são encontrados em águas subterrâneas e águas de drenagem como resultado de lixiviação por meio de fatores como: chuvas rápidas e torrenciais após aplicação de pesticida e presença de caminhos preferenciais para o transporte destes compostos.

Quadro 2.5. Fatores que interferem na mobilidade dos agrotóxicos no meio ambiente.

Fatores	Limite	Característica
Quantidade de produto utilizada	> 2 – 3kg/ha	Significativamente alta
Solubilidade	< 1mg/L 1 – 100mg/L 100 – 10.000mg/L > 10.000mg/L	Insolúvel Pouco solúvel Solúvel Muito solúvel
Persistência	< 30dias 30 – 100dias >100dias	Baixa persistência Moderada persistência Alta persistência
Adsorção (K_{oc})	< 1000 1.000 – 10.000 > 10.000	Baixa adsorção Intermediária adsorção Alta adsorção
Taxa de volatilização	> 0,013MPa	Rápida volatilização

Fonte: DEUBERT, 1990 apud MENEZES & HELLER, 2005.

Em geral pode-se afirmar que solos argilosos e com maiores teores de matéria orgânica conseguem reter maiores quantidades de agrotóxicos do que solos arenosos.

Segundo Bedos et al. (2002) a volatilização representa o processos que conduz à transferência das moléculas químicas do compartimento do solo ou da superfície das plantas para a atmosfera, apresentando os agrotóxicos com altas taxas de volatilização maior facilidade de se desprender para a atmosfera. De acordo com informações obtidas no portal da EMBRAPA (2016) sobre o monitoramento de campo, encontraram-se perdas de herbicidas com valores de até 90% com relação ao total aplicado, em algumas regiões no Brasil, por volatilização.

2.6 Problemas no meio ambiente

Os mecanismos de transporte de agrotóxicos no meio ambiente propiciam a contaminação do ar, solo e água, pois durante sua aplicação há uma perda entre 2 e 25% que pode se espalhar por uma vasta área de influência (YADAV et al., 2015).

No ar, o transporte e a disposição dos agrotóxicos são regidos por fatores meteorológicos e geográficos, tais como ventos orográficos, altas taxas de precipitação e temperaturas baixas, normalmente encontradas em regiões montanhosas (MEIRE et al., 2016). Como mostrado por Barber et al. (2005), as maiores concentrações de pesticidas no ar ocorreram no inverno durante os eventos El Niño, e menores concentrações em invernos mais quentes durante eventos La Niña, destacando a temperatura como maior responsável pelo movimento de agrotóxicos no ar influenciando a contaminação do solo e da água.

Steffen et al. (2011) comentou que a contaminação do solo por agrotóxicos pode ocorrer por diversos processos como: aplicação direta do agrotóxico para o controle de insetos, doenças ou plantas daninhas; utilização de água contaminada para aplicação de produtos químicos ao solo; contaminação pelo contato do solo com embalagens contaminadas; contaminação através da deriva de produtos aplicados sobre as culturas, principalmente quando tal aplicação é realizada via pulverização aérea; deposição sobre o solo devido à volatilização e posterior precipitação; e pela contaminação do solo proveniente da dessecação de culturas de cobertura e sua posterior incorporação. E, dependendo das condições climáticas, características e concentrações dos agrotóxicos presentes no meio ambiente, eles podem infiltrar-se, percolar no perfil do solo e/ou escorrer superficialmente até cotas mais baixas do terreno, juntamente com águas provenientes de precipitações, atingindo os corpos de águas subterrâneos e superficiais.

Os métodos mais usados para indicar o risco potencial de contaminação por agrotóxicos são o *Screening* da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e índice de *Groundwater Ubiquity Score* (GUS) para águas subterrâneas e os critérios propostos por GOSS para águas superficiais (MILHOME et al., 2009; DORES & FREIRE, 2001).

De forma resumida, o método EPA considera os seguintes critérios para avaliar o risco de contaminação:

- Solubilidade dos pesticidas em água (S) > 30 mg.L⁻¹;
- Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}) < 300 – 500 mL.g⁻¹;

- Constante da Lei de Henry (K_H) $< 10^{-2} \text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$;
- Especiação (Esp): negativamente carregado a pH normal do ambiente (5 a 8);
- Meia-vida no solo > 14 a 21 dias;
- Meia-vida na água > 175 dias;
- Condições de campo que favorecem a percolação no solo:
 - Pluviosidade anual > 250 mm;
 - Aquífero não confinado;
 - Solo poroso.

De acordo com Milhome et al. (2009) os agrotóxicos que se enquadram nesses critérios são considerados de alto potencial contaminante para águas subterrâneas.

O índice GUS (índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas) é calculado através dos valores de meia-vida do composto no solo ($DT50_{\text{solo}}$) e do coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}), porém não se leva em consideração outras propriedades como solubilidade do composto em água. De acordo com a tendência de lixiviação, os compostos são organizados em três faixas:

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

De acordo com os critérios de Goss, como observados na Tabela 2.2, o potencial de um agrotóxico atingir mananciais superficiais pode ser dividido entre aqueles que podem ser transportados dissolvidos em água e aqueles que são transportados associados ao sedimento em suspensão (MENEZES, 2006).

As substâncias que não se enquadram em nenhum dos critérios anteriores são consideradas como tendo potencial médio para contaminarem águas superficiais (DORES & FREIRE, 2001).

Ao entrar no ambiente aquático, dependendo das suas características físico-químicas, os resíduos de agrotóxicos podem se ligar ao material particulado em suspensão, se depositar no sedimento do fundo ou serem absorvidos por organismos sendo detoxificados ou acumulados (SILVA & SANTOS, 2007).

Tabela 2.2. Potencial de um agrotóxico atingir mananciais superficiais de acordo com os critérios de Goss.

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

Nota: DT50: meia-vida; K_{oc}: coeficiente de adsorção à matéria orgânica; S: solubilidade em água.

Fonte: adaptado de Milhome et al. (2009).

Em geral, os efeitos mais comuns da presença de agrotóxicos em ecossistemas aquáticos, de acordo com GLASER (2006), são: toxicidade para determinados microrganismos aquáticos, interrompendo o processo de fotossíntese, causando distúrbios na base da cadeia alimentar aquática; mortalidade de crustáceos; desregulação endócrina em peixes, afetando a relação de estrogênio para a testosterona, nos animais macho e fêmea, causando o declínio de espécies e; morte de peixes.

É importante citar que os agrotóxicos apresentam poder de bioacumulação e biomagnificação, podendo se propagar em diversos níveis da cadeia alimentar, afetando o meio ambiente e a saúde humana.

2.7 Problemas à saúde humana

De acordo com Peres & Moreira (2007), os agrotóxicos são agentes químicos que determinam uma série de efeitos nocivos à saúde humana, e mesmo que o composto receba uma classificação de baixa toxicidade, é necessária a atenção aos seus diversos tipos de intoxicações que podem manifestar vários tipos de doenças como cânceres, mal formação congênita, distúrbios endócrinos, neurológicos e mentais (ABRASCO, 2012).

Os efeitos variados à saúde humana, após a absorção ou ingestão dos agrotóxicos, são descritos em três classes de intoxicações, de natureza aguda, subaguda/recôndita e crônica (CARRARO, 1997; BRASIL, 1997).

- Na intoxicação aguda os efeitos surgem rapidamente podendo ser fatais ou perdurarem por certo tempo, com seus sintomas aparecendo nas primeiras 24 horas após exposição excessiva, por curto período, a produtos extremamente ou altamente tóxicos. O diagnóstico é fácil, pois os sinais e sintomas são nítidos e objetivos;
- A intoxicação subaguda/recôndita é resultante de uma exposição pequena ou moderada a produtos altamente ou medianamente tóxicos, suficiente para interferir na normalidade dos fenômenos vitais com sinais e sintomas surgindo mais lentamente de forma subjetiva como dor de cabeça, fraqueza, mal-estar, dor de estômago e sonolência;
- Os efeitos da intoxicação crônica apresentam um surgimento tardio, após meses e até anos após a exposição a algum agrotóxico, ou após a exposição continuada e frequente a pequenas doses de um agrotóxico ou a múltiplos agrotóxicos, acarretando danos irreversíveis, do tipo paralisias e neoplasias.

Os efeitos crônicos de intoxicação por agrotóxicos merecem destaque na Epidemiologia, pois acarretam efeitos adversos ao sistema nervoso central e periférico, como no caso de intoxicação por agrotóxicos dos grupos da classe dos organofosforados, bem como dos carbamatos, e capacidade de acumular-se na cadeia alimentar e no tecido adiposo humano, como no caso dos organoclorados que, por sua vez, apresentam potencial carcinogênico (PERES & MOREIRA, 2007; CARRARO, 1997). Em geral os efeitos crônicos e agudos de intoxicações por agrotóxicos são os apresentados no Quadro 2.6.

Quadro 2.6. Principais efeitos agudos e crônicos causados pela exposição aos agrotóxicos.

Classificação quanto à praga que controla	Classificação quanto ao grupo químico	Sintomas de intoxicação aguda	Sintomas de intoxicação crônica
Inseticidas	Organofosforados e Carbamatos	Fraqueza, cólicas abdominais, vômitos, espasmos musculares, convulsões.	Efeitos neurotóxicos retardados, alterações cromossomais, dermatites de contato.
	Organoclorados	Náuseas, vômitos, contrações musculares involuntárias.	Lesões hepáticas, arritmias cardíacas, lesões renais, neuropatias periféricas.
	Piretróides sintéticos	Irritações das conjuntivas, espirros, excitação, convulsões.	Alergias, asma brônquica, irritações nas mucosas, hipersensibilidade.
Fungicidas	Ditiocarbamatos	Tonteiras, vômitos, tremores musculares, dor de cabeça.	Alergias respiratórias, dermatites, câncer.
	Fentalamidas	-	Teratogêneses.

Herbicidas	Dinitrofenóis e Pentaclorofenol	Dificuldade respiratória, hipertermia, convulsões.	Câncer (formação de PCP - policlorodibenzodioxina), cloroacnes.
	Fenoxiacéticos	Perda do apetite, enjôo, vômitos, fasciculação muscular.	Indução da produção de enzimas hepáticas, câncer (formação de TCDD – tetraclorodibenzodioxina), teratogênese;
	Dipiridilos	Sangramento nasal, fraqueza, desmaios, conjuntivites.	Lesões hepáticas, dermatites de contato, fibrose pulmonar.

Fonte: BRASIL, 1997.

A exposição a agrotóxicos pode ocorrer por diversas vias como por exemplo, através do consumo de água e alimentos contaminados, utilização em ambientes domésticos ou através do trabalho e manuseio dessas substâncias que podem ser absorvidos pelas vias oral, respiratória e cutânea, podendo o indivíduo estar exposto a mais de uma rota de contaminação no mesmo período de tempo (HERNÁNDEZ et al., 2013).

No que diz respeito à contaminação através do consumo de água contaminada por agrotóxicos, Fernandes Neto & Sarcinelli (2009) na organização de seu estudo, destacaram que os efeitos à saúde humana variam segundo o princípio ativo da substância envolvida, podendo causar efeitos como:

- Problemas no fígado e no sistema nervoso central, causando dores de cabeça, tonturas, irritabilidade, movimentos musculares involuntários;
- Problemas com os sistemas cardiovascular e reprodutivo, com algumas evidências de desregulação endócrina e;
- Problemas nos olhos, rins, baço, anemia e aumento do risco de desenvolver câncer.

De acordo com os padrões de água potável da EPA, os efeitos à saúde humana podem ser organizados, para cada princípio ativo de agrotóxicos, como descrito no Quadro 2.7.

Quadro 2.7. Efeitos à saúde humana ocasionada pela ingestão de agrotóxicos presentes na água de abastecimento.

Classe	Ingrediente ativo	Efeitos à saúde
Pesticidas em geral	Aldicarb, Carbofurano, Clordane, Heptacloro, Lindano, Metoxicloro e Toxafeno	Afeta o sistema nervoso, sistema respiratório, rins e fígado. Provável causa de câncer.
	Endrin	Danos ao fígado, rins e coração.
	Hexaclorobenzeno, Hexacloro-ciclopentadieno	Câncer
	Oxamil	Danos ao fígado
Herbicidas	2,4-D, 2,4,5-TP, Alacloro, Atrazina, Pentaclorofenol,	Afeta o sistema nervoso, reprodutivo e respiratório, fígado, rins e coração. Causa anestesia. Provável causa de câncer.
	Dalapon, Glifosfato e Picloram	Danos ao fígado e aos rins.
	Dinosebe	Tireóide e danos aos órgãos reprodutivos
	Diquat	Problemas de rins, fígado e gastrointestinais.
	Simazine	Câncer

Fonte: EPA, 2016

2.8 Legislação e padrões de potabilidade

A partir do ano de 1977 o Decreto Federal nº 79.367 atribuiu ao Ministério da Saúde a responsabilidade pela a elaboração de normas e o estabelecimento de padrões de potabilidade de água a serem seguidos em todo o país, assim como a fiscalização do cumprimento das normas em conjunto com as secretarias de saúde, sendo os municípios, estados e distrito federal obrigados a seguirem as normas estabelecidas. Atendendo o Decreto nº 79.367/1977, foi criada a primeira legislação nacional de potabilidade de água, através da Portaria BSb nº 56/1977, que contemplava padrões microbiológicos e parâmetros de qualidade física, química e organoléptica, indicando os Valores Máximos Desejáveis (VMD) e os Valores Máximos Permissíveis (VMP) para os indicadores físicos e químicos (BRASIL, 2012).

A Portaria BSb nº 56/1977 foi substituída, em 1990, pela Portaria GM nº 36, com alterações e revisões das definições, e a introdução de alguns aspectos sanitários não

contemplados na anterior. Em 2000 ocorreu a revisão da Portaria GM nº 36/1990 que culminou com a publicação da Portaria MS nº 1469, de 29 de dezembro de 2000. Com a criação da Secretaria de Vigilância em Saúde, no Ministério da Saúde, em 2003, a Portaria MS nº 1469/2000 foi revogada, passando a vigorar a Portaria MS nº 518/2004 que foi considerada um avanço nacional e internacional, por induzir a atuação harmônica e integrada entre os responsáveis pelo controle e pela vigilância da qualidade da água, sempre sob a perspectiva da avaliação de riscos à saúde humana, abordando desde o manancial até o consumidor. O padrão de potabilidade foi revisado com base nas publicações dos Guias para a qualidade da água potável da OMS (1995, 1996 e 1997) e legislações internacionais (Estados Unidos, Canadá e Europa) (BRASIL, 2012).

O atual padrão de potabilidade de água em vigor é anexo à Portaria MS nº 2.914/2011, criada a partir da revisão da Portaria MS nº 518/2004, que contempla alterações importantes como, por exemplo, avanços no monitoramento biológico, mudanças nos VMP's e inclusão de novos parâmetros de qualidade.

Quanto aos agrotóxicos, os padrões de potabilidade apresentaram uma evolução na quantidade de princípios ativos avaliados, passando de 12 na primeira portaria (Portaria BSb nº 56/1977), para 13 na seguinte (Portaria GM nº 36/1990), 22 (PortariaMS nº 518/2004) e, finalmente, 27 na portaria vigente (Portaria MS nº 2914/2011), enfatizando a relevância quanto ao uso de agrotóxicos no país e o risco à saúde.

Em nível internacional, os principais órgãos responsáveis pela normatização dos padrões de qualidade de água para consumo humano e que servem para embasamento das normas em diversos países são, a Agencia de Proteção Ambiental Americana (EPA), os guias de qualidade da água para consumo humano do Canadá e da Organização Mundial de Saúde (OMS), servindo estes últimos de base para os valores estabelecidos no Comitê Científico Europeu.

Os valores máximos estabelecidos individualmente para cada agrotóxico, pela EPA e pelos guias de qualidade do Canadá e da OMS, são baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos.

A EPA estabelece valores máximos permissíveis (VMP) para 24 agrotóxicos, alguns dos quais não são aprovados para uso (EPA, 2011).

As diretrizes de qualidade de água potável canadense são estabelecidas pelo *Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water* (CDW), publicadas pelo *Health Canada*, e contemplam um número de 24 agrotóxicos com seus devidos valores máximos

permissíveis (HEALTH CANADA, 2014).

O padrão de potabilidade de água para consumo humano da União Europeia é contemplado pela Diretiva 98/83 e, em relação aos agrotóxicos, estabelece os parâmetros de agrotóxico e agrotóxico total, com os valores máximos permitidos (VMP), respectivamente, 0,10 e 0,50 mg/L, ou seja, a concentração máxima permitida para cada substância é de 0,10 mg/L com suas somas não podendo ultrapassar 0,50 mg/L, com exceção do aldrin, dieldrin, heptacloro e heptacloroepóxido, cujo VMP é de 0,030 mg/L (COUNCIL DIRECTIVE, 1998).

A 4ª edição dos guias OMS para padrões de potabilidade de água apresenta um número de 33 agrotóxicos com seus valores máximos permissíveis (VMP) estabelecidos (WHO, 2011). Vale ressaltar que Soares & Leão (2015), em seu trabalho, apresentam uma tabela em que relacionam e comparam os VMP's para cada agrotóxico presente nos padrões de potabilidade nacional e internacionais e enfatizam que a legislação australiana é a que contempla maior número de parâmetros para esses micropoluentes na água potável.

Com relação às águas superficiais, a Resolução N° 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA estabelece as diretrizes para a classificação dos corpos de águas e determina os VMP's para cada indicador, sendo citados 23 agrotóxicos para as classes mais restritivas.

2.9 Remoção de agrotóxicos em sistemas convencionais de tratamento de águas

A principal técnica de tratamento de água utilizado no Brasil é o método denominado de “convencional” ou “ciclo completo”, constituído das etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção.

O método de tratamento convencional não apresenta eficiência na remoção de agrotóxicos móveis (hidrofílicos ou lipofóbicos), sendo possível encontrar concentrações de agrotóxicos na água tratada similares à de água bruta (SOARES & LEÃO, 2015; SOARES et al., 2013; GORZA, 2012; ROSA, 2008; MENEZES, 2006). No entanto, alguns processos, como a desinfecção e o abrandamento, podem alterar a estrutura dos agrotóxicos e promover a formação de metabólitos.

Diante da limitação dos processos convencionais de tratamento de água para abastecimento, é necessário que haja uma otimização destes processos e, no cenário atual, o maior destaque é o emprego de adsorventes como o carvão ativado, processo de ozonização,

osmose reversa ou o uso de oxidantes.

Com base no levantamento de dados bibliográficos, Menezes (2006) mostrou que os processos com maiores eficiências na remoção de agrotóxicos foram o carvão ativado, com eficiência média maior que 80%, e a técnica de ozonização, com eficiência média maior que 50%.

2.10 Monitoramento da presença de agrotóxicos na água de abastecimento no estado da Paraíba

A Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano consiste no conjunto de ações adotadas continuamente para garantir que a água consumida pela população atenda ao padrão de potabilidade estabelecido na legislação vigente, para prevenir os possíveis riscos que a água de abastecimento pode representar à população abastecida (BRASIL, 2015).

O Ministério da Saúde realizou no seu Boletim Epidemiológico de 2015, com base nos dados fornecidos pelo Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA), um levantamento sobre o monitoramento de agrotóxicos na água de abastecimento e, apesar de ter havido um crescimento do acompanhamento nacional, passando de 15,9% no ano de 2011 para 27,1% no ano de 2013, a região Nordeste ainda apresenta menor cobertura desse monitoramento, com destaque para os estados de Pernambuco, Piauí, Rio Grande do Norte, Alagoas e Paraíba que não realizaram ou não alimentaram o sistema com dados relacionados ao monitoramento no ano de 2013.

Dos dados divulgados ainda é possível observar que há a necessidade de uma melhora nas técnicas de tratamento de água, pois foram encontrados municípios cujos resultados analíticos se encontram com pelo menos um resultado fora do padrão de potabilidade para consumo humano (Portaria MS 2.914/11) no período do levantamento, como os estados de São Paulo, Minas Gerais, Santa Catarina e Paraná com, respectivamente, 79, 55, 43 e 41 municípios com resultados insatisfatórios.

Apesar de não haver dados sobre o monitoramento da presença de agrotóxicos na água de abastecimento na Paraíba, o relatório divulgado pelo Ministério da Saúde (2015) intitulado de “Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos no Estado da Paraíba”, cita que, no ano de 2014, foi encaminhado um plano de amostragem para o monitoramento de agrotóxicos na água para consumo humano, a ser executado pelo estado, com previsão para 46 amostras.

Os agrotóxicos estão presentes em níveis de traços no meio ambiente, sendo necessária utilização de técnicas com alta sensibilidade para análise e monitoramento, como é o caso da cromatografia. No entanto, as técnicas utilizadas na identificação de agrotóxicos devem passar por metodologias específicas para que seja garantida a veracidade dos resultados.

2.11 Validação de método cromatográfico

Segundo o documento do Inmetro CGCRE-008, de 2007, a definição de validação é a seguinte:

“Comprovação, através do fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos para uma aplicação ou uso específicos pretendidos foram atendidos.”

A ANVISA, por meio da Resolução 899/2003, indica que a validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. O método utilizado para a validação pode ser normalizado, o qual foi desenvolvido por organizações normativas, ou não normalizado quando desenvolvido pelo próprio laboratório.

Os parâmetros utilizados no processo de validação descrito pelo Inmetro são: especificidade e seletividade, linearidade, faixa de trabalho e faixa linear, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), tendência/recuperação, precisão (repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade) e robustez. Já a ANVISA estabelece que os parâmetros são: especificidade e seletividade, linearidade, intervalo, precisão, limite de detecção (sensibilidade), limite de quantificação, exatidão e robustez.

2.11.1 Especificidade e seletividade

Definida como a capacidade que o método possui de medir exatamente um composto em presença de outros componentes tais como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz (ANVISA, RS 899/2003).

De acordo com o DOQ-CGCRE-008/2011 do Inmetro, um método que produz resposta para apenas um analito é chamado específico e um método que produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir a resposta de um analito da resposta de outros, é chamado seletivo. É necessário que sejam tomadas precauções nos métodos

cromatográficos para garantir que o pico cromatográfico seja referente a apenas um componente, garantindo a especificidade e seletividade.

Portanto se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão comprometidas (TODESCHINI, 2013).

2.11.2 Linearidade

Correspondente à capacidade de uma metodologia analítica demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado (ANVISA, RS 899/2003), verificando até que ponto a faixa de concentração do analito coincide com a faixa dinâmica linear, assegurando assim, que nenhum outro fenômeno tenha impacto indesejável na resposta do método (INMETRO, 2011).

A correlação entre a altura do pico e sua área nem sempre segue um padrão, pois esta vai depender do tipo do equipamento, do método utilizado, do operador, entre outros fatores, portanto é necessário que seja realizada a construção de uma curva analítica com base em resultados empíricos do método aplicado com a utilização de uma equação que relacione esses parâmetros. Nesse caso a equação da reta relaciona essas duas variáveis, conforme a Equação 1:

$$y = a + bx \quad \text{Eq. (1)}$$

sendo:

y = resposta medida (absorbância, altura ou área do pico, etc.);

x = concentração;

a = interseção com o eixo y, quando x = 0;

b = inclinação da curva analítica ou sensibilidade.

De acordo com os órgãos normativos, a construção da curva exige a avaliação de no mínimo cinco níveis de concentrações (pontos).

A partir da utilização dos pontos experimentais, também pode ser estimado o coeficiente de correlação **r**, indicando o perfil de dispersão dos pontos em torno da reta e reduzindo a incerteza dos coeficientes **a** e **b** quanto mais seu valor se aproximar de 1.

2.11.3 Faixas de trabalho e linear ou intervalo

A faixa linear de trabalho corresponde a uma faixa de concentrações do analito ou valores da propriedade no qual o método pode ser aplicado (INMETRO, 2011), estabelecendo a confirmação de que o método apresenta exatidão, precisão e linearidade adequadas quando aplicado a amostras contendo quantidades de substâncias dentro do intervalo especificado (ANVISA, RS 899/2003).

A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado e a concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho. Dentro da faixa de trabalho pode existir uma faixa de resposta linear e, dentro desta, a resposta do sinal terá uma relação linear com o analito ou valor da propriedade (INMETRO, 2011).

2.11.4 Precisão

Representa a proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra (ANVISA, RS 899/2003).

A Precisão pode ser expressa como desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV%) (ANVISA, RS 899/2003; INMETRO, 2011), obedecendo à Equação 2:

$$DPR = CV = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Sendo:

DP = desvio-padrão;

CMD = concentração média determinada.

As duas normas referidas anteriormente citam que há três maneiras de expressar a precisão, por meio da:

- ✓ Repetibilidade - concordância entre os resultados dentro de um curto período de tempo com o mesmo analista e mesma instrumentação;
- ✓ Precisão intermediária - concordância entre os resultados do mesmo laboratório, mas obtidos em dias diferentes, com analistas diferentes e/ou equipamentos diferentes;

- ✓ Reprodutibilidade - concordância entre os resultados obtidos em laboratórios diferentes como em estudos colaborativos.

2.11.5 Limite de detecção (LD)

Representa a menor concentração de um analito em uma amostra que pode ser detectado, mas não necessariamente quantificado. É estabelecido por meio da análise de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes do analito, até o menor nível detectável (ANVISA, RS 899/2003).

Segundo Ribani et al. (2004) o LD pode ser estimado de três maneiras diferentes, de acordo com os seguintes métodos:

- ✓ Método visual – determinado através da utilização da matriz com adição de concentrações conhecidas da substância de interesse, de forma que se possa distinguir entre ruído e sinal analítico através da identificação da menor concentração visível.
- ✓ Método da relação sinal-ruído - 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, estabelecendo-se, assim, a menor concentração detectável.
- ✓ Método baseado em parâmetros da curva analítica - identificado através da relação entre os coeficientes linear e angular resultantes da criação de uma curva com concentrações conhecidas do analito.

A ANVISA (RS 899/2003) estabelece que, em métodos instrumentais, a estimativa do limite de detecção pode ser feita com base na relação de 3 vezes o ruído da linha de base.

2.11.6 Limite de quantificação (LQ)

É a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, RS 899/2003). Na prática, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco) (INMETRO, 2011).

O limite de quantificação é estabelecido de acordo com a Resolução 899 da ANVISA (2003), através das análises de soluções com concentrações decrescentes do analito até seu

menor nível determinável com precisão e exatidão, expresso pela Equação 3:

$$LD = \frac{DPa}{IC} \times 10 \quad \text{Eq. (3)}$$

Na qual:

DPa = desvio padrão do intercepto com o eixo do Y de, no mínimo, 3 curvas de calibração;

IC = inclinação da curva de calibração.

2.11.7 Exatidão

Referenciada pelo INMETRO (2011) no conceito de tendência/recuperação, indica a aproximação dos valores encontrados por um método com valores de referência, por meio do uso de materiais de referência certificados (MRC), participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação, ou, simplesmente, como estabelece a Resolução 899 da ANVISA (2003), em relação ao valor verdadeiro.

De forma geral, a exatidão é expressa por:

$$\text{Exatidão} = \frac{\text{Concentração média experimental}}{\text{Concentração teórica}} \times 100\% \quad \text{Eq. (4)}$$

2.11.8 Robustez

Trata-se da capacidade de um método resistir a pequenas variações dos parâmetros analíticos indicando a influência dessas variações no resultado final, ou seja, essa avaliação permite identificar quais as fragilidades do método permitindo ajustes que venham a manter sua qualidade (ANVISA, RS 899/2003; INMETRO, 2011).

Na cromatografia líquida, os parâmetros que podem ser avaliados são:

- ✓ Variação do pH da fase móvel;
- ✓ Variação na composição da fase móvel;
- ✓ Diferentes lotes ou fabricantes de colunas;
- ✓ Temperatura; e
- ✓ Fluxo da fase móvel.

3.0 METODOLOGIA

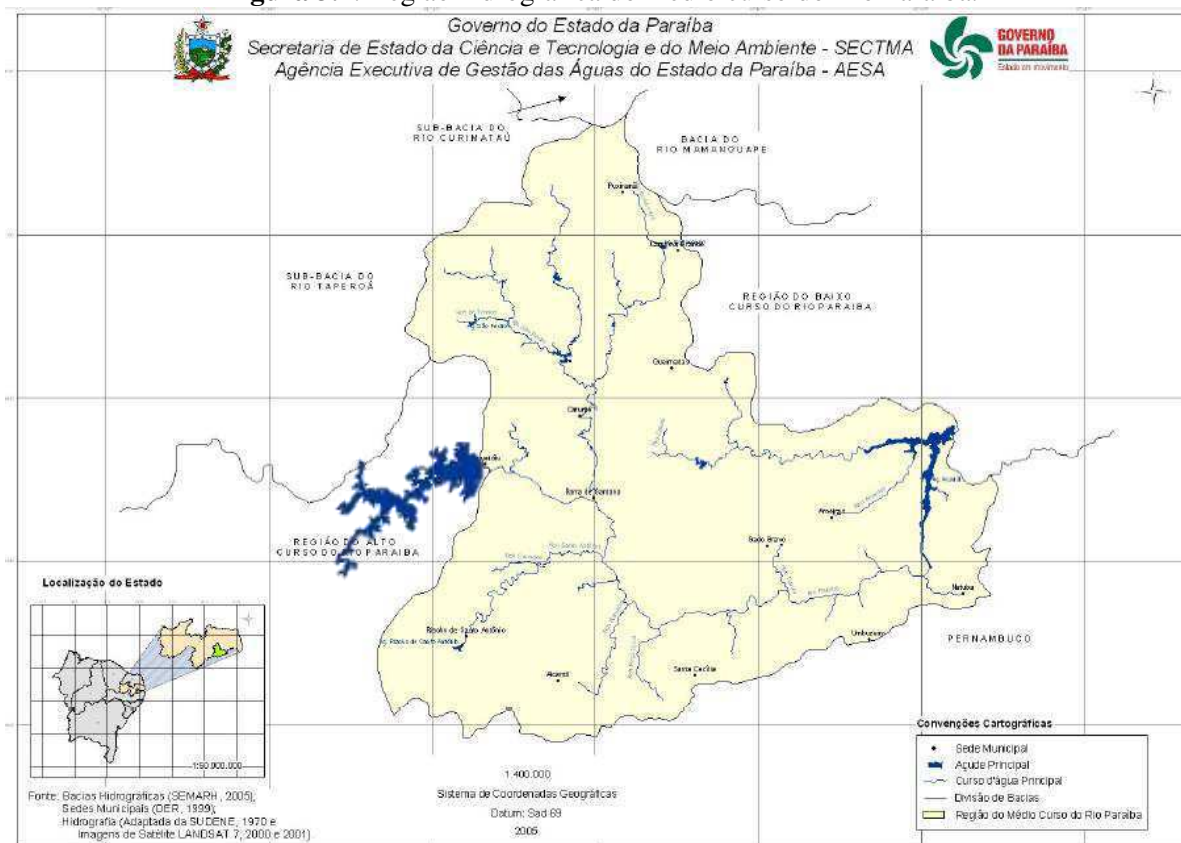
3.1 Caracterização da área de estudo

A área de estudo deste trabalho é a região hidrográfica do médio curso do Rio Paraíba situada ao sul do planalto da Borborema, como ilustrado na Figura 3.1, com área de 3.760,65 km² e coordenadas 7°03'50'' - 7°49'13'' S, 35° 30'15'' - 36° 16'38''O (AESAs, 2004), abrangendo os municípios de Alcantil, Aroeiras, Barra de Santana, Barra de São Miguel, Boqueirão, Campina Grande, Caturité, Fagundes, Gado Bravo, Itatuba, Natuba, Pocinhos, Puxinanã, Queimadas, Riacho de Santo Antônio, Santa Cecília e Umbuzeiro.

O clima predominante na região hidrográfica é o semiárido quente de acordo com a classificação de Köppen, apresentando precipitação média anual variando entre 600 e 1.100 mm e com temperaturas médias anuais mínimas de 18°C a 22°C e máximas entre 28°C e 31°C. A umidade relativa anual média do ar varia de 68% a 85%. A vegetação do médio curso do Rio Paraíba é do tipo Caatinga hiperxerófila, hipoxerófila, floresta caducifólia e subcaducifólia.

De acordo com o Censo 2010 (BRASIL, 2015), a região hidrográfica conta com as populações urbana e rural de respectivamente 430.600 e 99.163 habitantes, sendo a cidade de Campina Grande o principal aglomerado urbano. As principais fontes superficiais de água são os açudes Eptácio Pessoa (Boqueirão), a montante, e Argemiro de Figueiredo (Acauã), a jusante, constituindo um eixo em torno do qual os principais usos da água são para abastecimento humano, agricultura e dessedentação animal. Ambos os corpos aquáticos são classificados pela Sudema na Classe II, de acordo com seus usos preponderantes seguindo as orientações da Diretriz DZS 205 de 1988.

Figura 3.1. Região hidrográfica do médio curso do Rio Paraíba.



Fonte: Adaptado de AESA, 2007.

3.1.1 Açude Epitácio Pessoa

O açude Epitácio Pessoa, conhecido como açude de Boqueirão, está situado entre as coordenadas $7^{\circ} 28' 4''$ e $7^{\circ} 33' 32''$ de latitude Sul e $36^{\circ} 8' 23''$ e $36^{\circ} 16' 51''$ de longitude Oeste, a 420m de altitude média, na mesorregião da Borborema, especificamente na microrregião do Cariri Oriental paraibano, distante 165 km da capital do estado e a 44 km de Campina Grande – PB.

O açude foi construído pelo DNOCS, entre os anos de 1953 e 1956, formado pelo barramento dos rios Paraíba e Taperoá com uma área de drenagem de 12.410 km² e espelho d'água cobrindo uma área de 2.680 ha, banhando os municípios de: Boqueirão, Cabaceiras e Barra de São Miguel. Segundo a AESA (2015) o reservatório apresenta uma capacidade máxima de armazenamento de 411.686.287 m³ sendo o segundo maior reservatório de água da Paraíba. A precipitação média na região do açude é de 600 mm/ano, a evaporação média é de 1800 mm/ano e a temperatura média é de 27 °C (MEDEIROS et al., 2015).

De acordo com Medeiros et al. (2015) o manancial abastece aproximadamente 23 municípios, atendendo a uma população estimada de 900.000 habitantes, e o único usuário é

a Companhia de Água e Esgotos da Paraíba (CAGEPA) que estima uma retirada total de água bruta do Epitácio Pessoa em 1,5 m³/s. Porém Leal (2012) cita que 1,3m³/s são aduzidos para a estação de tratamento de água de Gravatá, tornando-a a principal Estação de Tratamento de Água (ETA) que recebe e trata as águas do açude Boqueirão.

A ETA-Gravatá está situada no município de Queimadas, distante 21 km da Campina Grande, nas coordenadas 7°23'7,4" Sul e 35°58'41,0" ao Oeste. A ETA apresenta tratamento do tipo convencional e tem capacidade para tratar 1,5 m³/s, sendo constituída por uma calha parshall, flocluladores mecânicos, decantadores de fluxo horizontal, filtros de gravidade, tanque de contato de cloro e casa de química completa (MENESES, 2011).

Segundo Leal (2012), a água assim que chegada à ETA passa por um tanque de tranquilização para que ocorra uma redução da velocidade de escoamento, em seguida segue para uma calha Parshall (mistura rápida), onde recebe a adição do coagulante (sulfato de alumínio) e da cal, depois segue para 24 flocluladores mecânicos de eixos verticais tipo paleta com volume total de 1.341,20 m³. Em seguida, a água floclulada é destinada aos decantadores de escoamento horizontal tipo convencional que somam uma área de 6.730 m². Então, a água decantada passa por 11 filtros rápidos de dupla camada, totalizando uma área de 475 m². Na etapa final do tratamento (desinfecção), a água recebe a adição de cloro gasoso em câmaras de contato que somam um volume de 4.000 m³.

3.1.2 Açude Argemiro de Figueiredo

O açude Argemiro de Figueiredo, conhecido popularmente como açude de Acauã, está localizado entre as latitudes 7°27,5'3''Sul e 7°28'31,4''Sul e as longitudes 35°35'52,6''Oeste e 35°35'3,4''Oeste. De acordo com a AESA (2015) o reservatório apresenta uma capacidade máxima de armazenamento em torno de 253.000.000 m³ tornando-o o quarto maior reservatório de água do estado da Paraíba.

Construído através do barramento dos rios Paraíba e Paraibinha, entre os anos de 1999 e 2002, o açude possui profundidade máxima de 58 m e média de 25 m, e bacia hidráulica com extensão de 2.300 ha abrangendo os municípios de Itatuba, Natuba e Aroeiras (LUNA, 2008).

O açude foi construído com o intuito principal de contribuir com o suprimento de água de 17 cidades do Planalto da Borborema e reforçar o sistema de abastecimento de Campina Grande, também contribuir com a irrigação do Baixo Vale do Paraíba, criação de

polo pesqueiro e funcionar como barreira de contenção das enchentes que assolavam periodicamente algumas das cidades já referidas (GUERRA, 2012; LUNA, 2008).

De acordo com os dados de outorga da AESA (2015), os principais usuários do açude de Acauã são Cagepa Itatuba e Cagepa Aroeiras, com licenças respectivas de 227,34 e 108 m³/h para finalidades de abastecimento humano, e o Consórcio Acauã com licença de uso de 90 m³/h com finalidades industriais. Portanto, a principal finalidade de uso da água do reservatório é o abastecimento humano.

A água captada pela Cagepa é aduzida para duas estações de tratamento de água: a ETA Itatuba, com ponto de captação no rio Paraibinha e a ETA localizada nas proximidades da comunidade de Pedro Novo Velho, no município de Aroeiras (GUERRA, 2012).

A ETA Itatuba, localizada na zona rural do município de Itatuba, nas coordenadas 7°24'56,6" Sul e 35°38'14,11" Oeste, utiliza tratamento do tipo convencional e, segundo Guerra (2012), a estação apresenta vazão afluyente da ordem de 60 L/s e utiliza processo de pré-oxidação e desinfecção com cloro gasoso, já o coagulante é o sulfato de alumínio. A ETA de Itatuba abastece os municípios de Itatuba, Ingá, Joarez Távora e Zumbi. A população total abastecida pela ETA é da ordem de 27 mil habitantes para uma demanda diária estimada em 58 L/s. De acordo com a autora, a ETA situada nas proximidades da comunidade de Pedro Novo Velho é do tipo compacta com tratamento convencional e abastece os municípios de Aroeiras, Pedro Novo Velho e Gado Bravo, o que resulta em uma demanda diária estimada de 23 L/s para uma população abastecida da ordem de 11 mil habitantes.

3.2 Metodologia de amostragem

3.2.1 Levantamento de dados secundários

A agricultura e a comercialização de agrotóxicos na área de estudo são contínuas apesar do período de seca atual. Portanto se fez necessária inicialmente, uma pesquisa de campo para tomar conhecimento da venda e aplicação de agrotóxicos mais utilizados pelos agricultores na região hidrográfica do médio curso do rio Paraíba. Para tanto, foram entrevistados grupos de agricultores e lojas de produtos agrícolas na área de influência.

3.2.2 Amostragens

A amostragem para a pesquisa de contaminantes emergentes foi realizada a cada três semanas entre os meses de julho e outubro de 2015 ao longo do período de estiagem, no qual foram coletadas amostras de água bruta e tratada das estações de tratamento de água de Gravatá de Queimadas (Figura 3.2) e de Itatuba (Figura 3.3), que tratam, respectivamente, águas dos reservatórios de Boqueirão e Acauã.

Figura 3.2. Estação de Tratamento de Água de Gravatá de Queimadas.



Fonte: Arquivo da pesquisa.

Figura 3.3. Estação de Tratamento de Água de Itatuba.

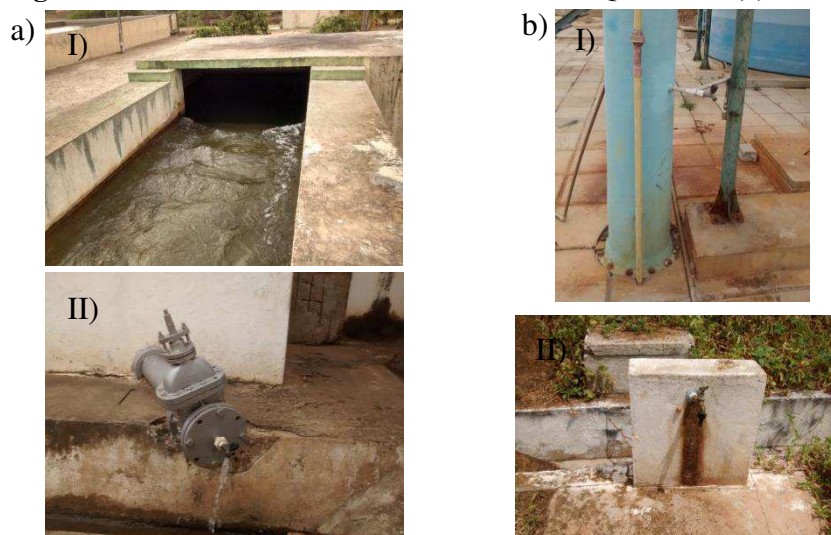


Fonte: Arquivo da pesquisa.

As amostras foram coletadas na entrada e na saída de cada ETA, como ilustrado na

Figura 3.4, observando-se que a coleta realizada na entrada das estações representa as características da água bruta dos mananciais, e a coleta realizada na saída permite a verificação do impacto das unidades de tratamento sobre os princípios ativos de agrotóxicos.

Figura 3.4. Pontos de coleta das ETA Gravatá de Queimadas (a) e Itatuba (b).



Nota: I- Entrada II- Saída
Fonte: Arquivo da pesquisa.

As amostras foram coletadas em recipientes com capacidade de 1,5 L e transportadas para o Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande para a realização das etapas seguintes.

3.2.3 Metodologia de extração e concentração das amostras

Os poluentes emergentes são encontrados em níveis de traço, no meio ambiente, exigindo técnicas que permitam a identificação dos mesmos com eficiência e, para isso, foi realizado o processo de extração em fase sólida (EFS), com auxílio de coluna de extração com cadeia carbônica C18 (EmporeTMC18-SD, 10mmx6mL-4315SD), e concentração das amostras no Laboratório de Saneamento na Universidade Federal de Campina Grande, para posterior quantificação no Laboratório de Análises Farmacêuticas da Universidade Estadual da Paraíba.

As amostras foram concentradas na proporção de 1000 mL para 5 mL.

O processo de extração e concentração das amostras consistiu nas seguintes etapas:

- 1- As amostras, assim chegadas ao laboratório, eram submetidas a uma pré-filtração (Figura 3.5) a vácuo em papel de filtro de fibra de vidro com porosidade de 0,6 μm para a remoção de sólidos suspensos;

Figura 3.5. Pré-filtração.



Fonte: Arquivo da pesquisa.

- 2- Em seguida, percolava-se (Figura 3.6) as amostras, com o auxílio de um sistema a vácuo, por uma coluna de extração com cadeia carbônica C 18 (Empore™C18-SD, 10mmx6mL-4315SD) que se comporta como meio seletivo para substâncias hidrofóbicas promovendo a retenção do material analito;

Figura 3.6. Percolação.



Fonte: Arquivo da pesquisa.

- 3- Logo após, ainda com auxílio do sistema a vácuo, realizava-se a passagem de 5mL do solvente orgânico Metanol P.A., grau HPLC (Sigma Aldrich®), através da coluna de extração promovendo a eluição dos analitos (Figura 3.7) retidos na coluna de extração, retornando-os para a fase líquida;

Figura 3.7. Eluição.



Fonte: Arquivo da pesquisa.

- 4- Por fim, coletava-se o volume percolado com o auxílio de seringas hipodérmicas estéreis, e passava-se por filtros seringas (Acrodisc®13mmsyningefilter, 0,2 µm nylon membrane) para posterior armazenamento em tubos de polipropileno cônicos com capacidade de 1,5 mL (Figura 3.8). Armazenava-se um volume de 3 mL para cada amostra;

Figura 3.8. Filtração e armazenamento.



Fonte: Arquivo da pesquisa.

Os tubos foram envolvidos em papel alumínio e armazenados a uma temperatura de - 20°C, até o momento da quantificação no Laboratório de Análises Farmacêuticas da Universidade Estadual da Paraíba.

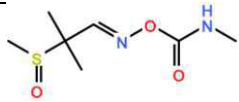
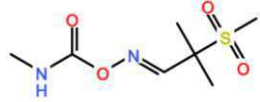
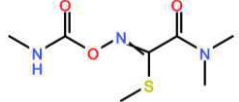
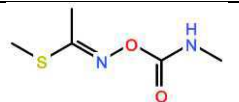

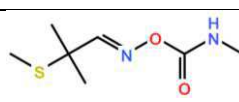
Para a realização do transporte, as amostras eram acondicionadas em recipiente com vedação térmica contendo gelo, até a chegada ao laboratório.


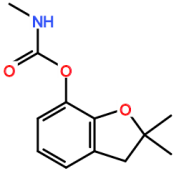
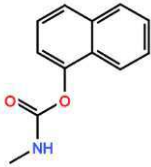
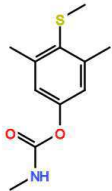
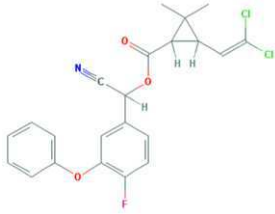
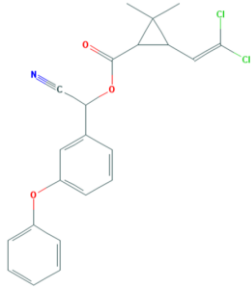
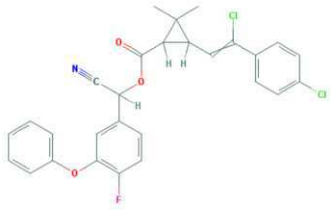
3.3 Aplicação dos métodos cromatográficos

3.3.1 Materiais e reagentes

Foram utilizados como padrão de trabalho as soluções de carbamatomix (produto: EPA method 531.1 carbamatemix, concentração: 100µg/mL, solvente: metanol, lote: LC05684) e piretróidemix (produto: pyrethroid standard mixture, concentração: 1000µg/mL, solvente: diclorometano, lote: SZBE072XV), todos de procedência Sigma Aldrich®. Os agrotóxicos presentes nos padrões são apresentados no Quadro 3.1.

Quadro 3.1. Agrotóxicos presentes nas soluções padrões.

Grupo Químico Carbamato		
Princípio ativo	Estrutura molecular	Forma molecular
Aldicarbe sulfoxide		C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S
Aldicarbe sulfona		C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S
Oxamil		C ₇ H ₁₃ N ₃ O ₃ S
Metomil		C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S
3-Hidroxi-Carbofurano		C ₁₂ H ₁₅ NO ₄
Aldicarbe		C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S

Baygon (Propoxur)		$C_{11}H_{15}NO_3$
Carbofurano		$C_{12}H_{15}NO_3$
Carbaril		$C_{12}H_{11}NO_2$
Metiocarbe		$C_{11}H_{15}NO_2S$
Grupo Químico Piretróide		
Princípio ativo	Estrutura molecular	Forma molecular
Ciflutrina		$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$
α -Cipermetrina		$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
Flumetrina		$C_{28}H_{22}Cl_2FNO_3$

Como solventes foram empregados a acetonitrila grau HPLC (Sigma Aldrich® e Allcrom), metanol P.A. grau HPLC (Sigma Aldrich®) e água purificada deionizada por osmose reversa.

3.3.2 Preparo das soluções-estoque e soluções-trabalho

Foram preparadas soluções-estoque dos agrotóxicos na concentração de 20 µg/mL para o grupo carbamato e 40 µg/mL para o grupo piretróide.

As soluções-trabalho dos padrões de agrotóxicos foram preparadas a partir das soluções-estoque, diluídas em metanol até a obtenção de concentrações de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 µg/mL para os agrotóxicos do grupo carbamato e do grupo piretróide. Todas as amostras foram filtradas.

3.3.3 Preparação da curva de calibração

A curva de calibração foi obtida por análise de regressão linear interpolando a concentração nominal do padrão com a área do pico cromatográfico obtida, utilizando o software LC Solution®. As curvas foram obtidas em triplicata (n=3).

3.3.4 Equipamentos e condições cromatográficas

Foi utilizado cromatógrafo líquido de ultra eficiência Shimadzu (CLUE) equipado com duas bombas modelo LC-20AD, injetor automático SIL-20-AHT, forno para coluna CTO-20A, detector com comprimento de onda variável UV/Vis modelo SPD-20A, controlador CBM-20A, integrador automático computadorizado com software LC Solution®. A fase estacionária foi constituída por uma coluna LUNA C18 100A PHENOMENEX (4,6mm x 250mm, 5,0 µm).

Vários fatores influenciam a separação dos picos cromatográficos, por exemplo a composição da fase móvel e velocidade e temperatura do forno; para obter melhores separações foram feitos testes variando esses parâmetros.

A fase móvel que apresentou melhor seletividade para avaliação de agrotóxicos do grupo carbamato foi constituída de uma mistura gradiente obedecendo a composição apresentada na Tabela 3.1, sendo as análises realizadas com uma temperatura controlada de

40°C, com fluxo de 1,0 mL/min e volume de injeção de 10 µL.

Tabela 3.1. Composição do gradiente de fase móvel.

Tempo (min)	Água (%)	Acetonitrila (%)
0	100	0
5	30	70
16	60	40
22	100	0

Para os agrotóxicos do grupo piretróide, a fase móvel que forneceu melhor seletividade ao método foi constituída de uma mistura isocrática de acetonitrila: água acidificada com ácido ortofosfórico 0,1% (90:10, v/v), com as análises realizadas em temperatura controlada de 30°C, utilizando um fluxo de 1,0mL/min e volume de injeção de 10µL.

Com relação ao comprimento de onda que permitiu melhor quantificação simultânea de todos os agrotóxicos do grupo carbamato foi de 200 nm. No entanto para os agrotóxicos do grupo piretróide, o comprimento de onda que apresentou melhor comportamento foi o de 220 nm.

3.3.4 Validação da metodologia analítica

A validação da metodologia foi realizada com base nos critérios estabelecidos na Resolução 899/2013 da Anvisa (ANVISA, RS 899/2003):

- ✓ Seletividade – avaliada através da comparação de cromatogramas das soluções padrões e amostras em branco com a finalidade de observar possíveis interferentes;
- ✓ Linearidade – estabelecida através da correlação entre o sinal (área do pico cromatográfico) e as concentrações das soluções-trabalho dos princípios ativos de agrotóxicos estudados, com a aplicação do método dos mínimos quadrados;
- ✓ Limites de quantificação e detecção – determinados através do método baseado em parâmetros das curvas analíticas levando em consideração o intervalo de confiança da regressão linear para os níveis de significância de 5, 1 e 0,1 %;
- ✓ Precisão e exatidão – estimadas através do desvio padrão relativo (DPR) de cada princípio ativo de agrotóxico estudado, com base nos parâmetros de repetibilidade e precisão intermediária;

- ✓ Robustez – determinada através do desvio padrão relativo (DPR) de cada princípio ativo de agrotóxico estudado variando-se os parâmetros analíticos de comprimento de onda, fase móvel e temperatura do forno.

Todos os parâmetros utilizados na validação do método foram estimados com o auxílio da planilha de validação eletrônica, de acordo com o trabalho de Ribeiro et al. (2008).

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Principais agrotóxicos utilizados na região hidrográfica do médio curso do rio

Paraíba

Na etapa de levantamento de dados secundários foi possível identificar os principais agrotóxicos comercializados e utilizados na região hidrográfica do médio curso do Rio Paraíba. Os resultados são apresentados no Quadro 4.1.

Quadro 4.1. Principais agrotóxicos comercializados e utilizados na região hidrográfica do médio curso do Rio Paraíba.

Nome/Marca	Princípio ativo	Grupo químico	Tipo	Classificação toxicológica	Periculosidade ambiental	Cultura/Uso
Decis 25EC	deltametrina	piretróide	inseticida	medianamente tóxico	altamente perigoso	abacaxi, algodão, tomate, feijão, pimentão
Provado 200SC	imidacloprido	neonicotinóide	inseticida	medianamente tóxico	perigoso ao meio ambiente	banana, cebola, feijão, citros, tomate etc
Abamex BR18	abamectina	avermectinas	acaricida/inseticida	extremamente tóxico	perigoso ao meio ambiente	citros
Kumulus	enxofre	inorgânico	acaricida/fungicida	medianamente tóxico	pouco perigoso ao meio ambiente	feijão, citros, abobrinha, mamão etc
Manzate	mancozebe	alquilenobis ditiocarbamato	fungicida	extremamente tóxico	muito perigoso ao meio ambiente	batata, cebola, citros, feijão, cenoura, tomate, uva
Fastac	acetamiprido/ alfa-cipermetrina	neonicotinóide/ piretróide	inseticida	altamente tóxico	muito perigoso ao meio ambiente	arroz, soja
Connect	imidacloprido / beta-ciflutrina	neonicotinóide/ piretróide	inseticida	altamente tóxico	muito perigoso ao meio ambiente	algodão, batata, feijão, milho, tomate, soja, trigo
Lorsban 480 BR	clorpirifós	organofosforado	acaricida/inseticida	extremamente tóxico	muito perigoso ao meio ambiente	algodão, café, feijão, tomate, citros, batata, milho, sorgo
Glifosato	glifosato-sal de amônio/ glifosato-sal de isopropilamina/ glifosato-sal de potássio	glicina substituída	herbicida	medianamente tóxico	perigoso ao meio ambiente	café, citros, milho, soja, trigo, arroz, cana-de-açúcar
Roundup	glifosato-sal de isopropilamina/ glifosato-sal	glicina substituída	herbicida	altamente tóxico	perigoso ao meio ambiente	algodão, arroz, soja, milho

	de potássio/ glifosato-sal de amônio					
Ridomil bravo/ MZ	metalaxil-M/ mancozebe	acilalaninato/ alquilenobis	fungicida	extremamentet óxico/mediana mente tóxico	muito perigoso ao meio ambiente	batata, cebola, melancia, melão, pepino, repolho
Orthocide	captana	dicarboximida	fungicida	extremamente tóxico	muito perigoso ao meio ambiente	abacaxi, alho, batata, cebola, maçã, cotros, milho, etc
Dicarzol	cloridrato de formetanato	metilcarbamato de fenila	acaricida/i nseticida	altamente tóxico	muito perigoso ao meio ambiente	batata, cebola, citros, feijão, manga, melancia, tomate, pimentão, uva
Lannate BR	metomil	metilcarbamato de oxima	inseticida	extremamente tóxico	muito perigoso ao meio ambiente	algodão, batata, milho, tomate, trigo, soja, repolho
Polytrin	profenofós/ cipermetrina	organofosfora- do/ piretróide	acaricida/i nseticida	medianamente tóxico	altamente perigoso ao meio ambiente	algodão, amendoim, cebola, feijão, melancia, milho, tomate
Premio	clorantranili- prole	clorantranili- prole	inseticida	medianamente tóxico	muito perigoso ao meio ambiente	algodão, pepino, soja, tomate, milho, repolho
Cyptrin 250 CE	cipermetrina	piretróide	inseticida	extremamente tóxico	altamente perigoso ao meio ambiente	algodão, fumo, café, soja, tomate
Nativo	trifloxistrobin a/tebuconazol	estrobilurina/ triazol	fungicida	medianamente tóxico	muito perigoso ao meio ambiente	algodão, alho, amendoim, cebola, cenoura, arroz, banana, milho, tomate e etc
Sumidan	esfenvalerato	piretróide	inseticida	extremamente tóxico	muito perigoso ao meio ambiente	algodão, batata, citros, soja, tomate

Fonte: Dados da pesquisa.

É importante observar que boa parte é de produtos extremamente tóxicos e muito perigosos ao meio ambiente.

O trabalho de Silva (2014) realizou um levantamento dos agrotóxicos utilizados para a cultura de milho na cidade de Queimadas, e dos quatro relatados em seu trabalho, três foram identificados nos resultados desta pesquisa, sendo eles, Lannate, Sumidan e Kumulus.

Gama et al. (2013) realizaram um inventário sobre os agrotóxicos utilizados na região do Baixo Jaguaribe e Litoral de Aracati no estado do Ceará, verificando o uso de 201 produtos, formulados a partir de 151 princípios ativos. Apenas dois produtos (Premio e Dicarzol) presentes neste estudo não estavam presentes naquele inventário.

Dos agrotóxicos mais utilizados vale evidenciar a presença do princípio ativo dos

sais de glifosato que, recentemente, foram classificados como prováveis agentes carcinogênicos, pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) em março de 2015.

4.2 Validação dos métodos analíticos

4.2.1 Seletividade

A seletividade foi determinada pela ausência de picos cromatográficos na prova em branco em comparação com o cromatograma da solução padrão de carbamato e piretróide. Como pode ser observado nas Figuras 4.1 e 4.2, nenhum interferente apareceu no mesmo tempo de retenção dos picos cromatográficos das substâncias padrões dos agrotóxicos dos grupos carbamato e piretróide representados respectivamente nas Figuras 4.3 e 4.4.

Figura 4.1. Cromatograma de sobreposição da solução padrão de carbamato (20 µg/mL) e prova em branco.

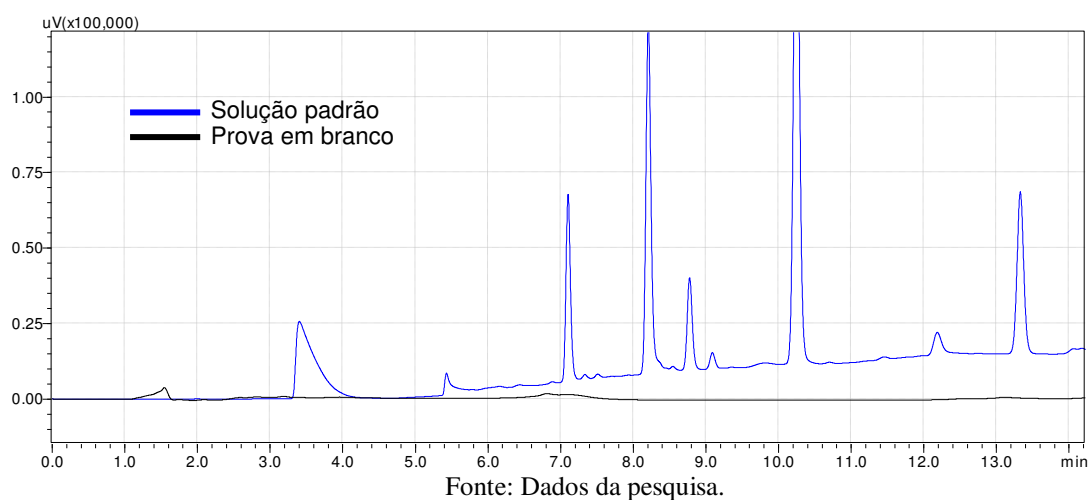


Figura 4.2. Cromatograma de sobreposição da solução padrão de piretróide (200 µg/mL) e prova em branco.

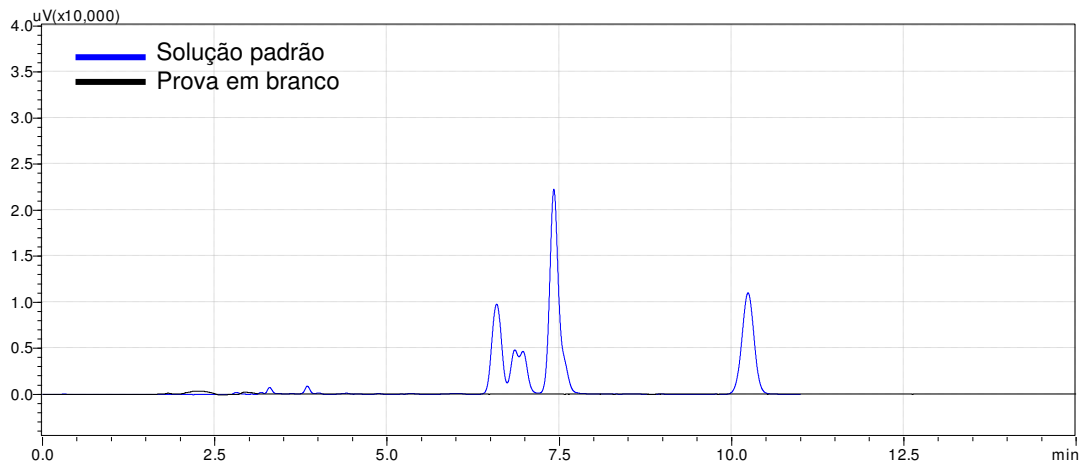


Figura 4.3. Cromatograma da solução padrão de carbamato (20 µg/mL).

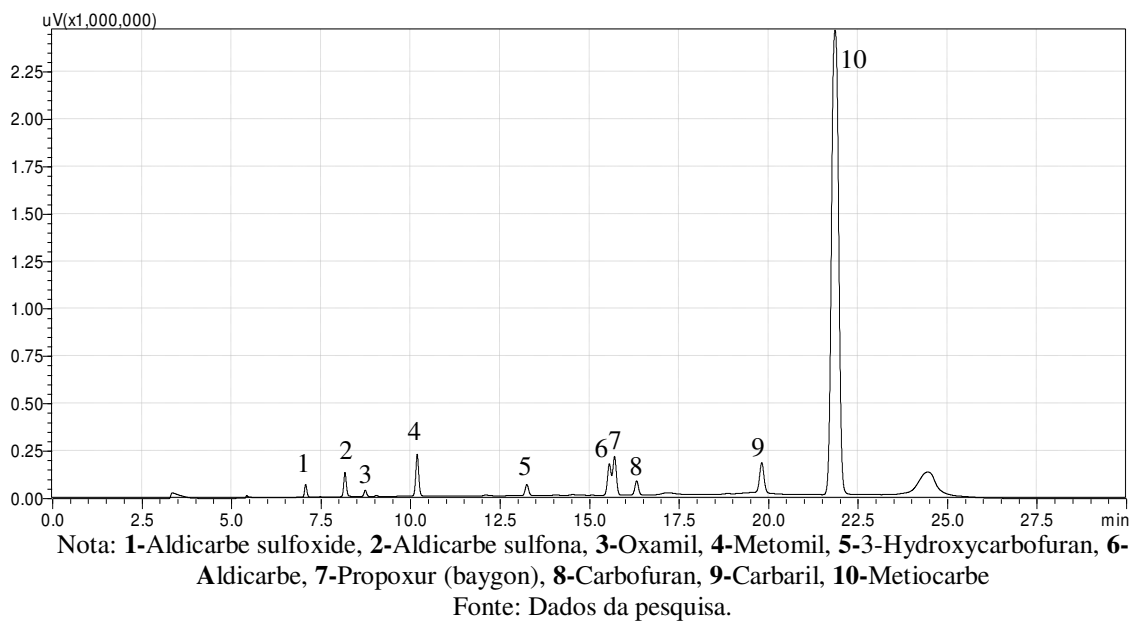
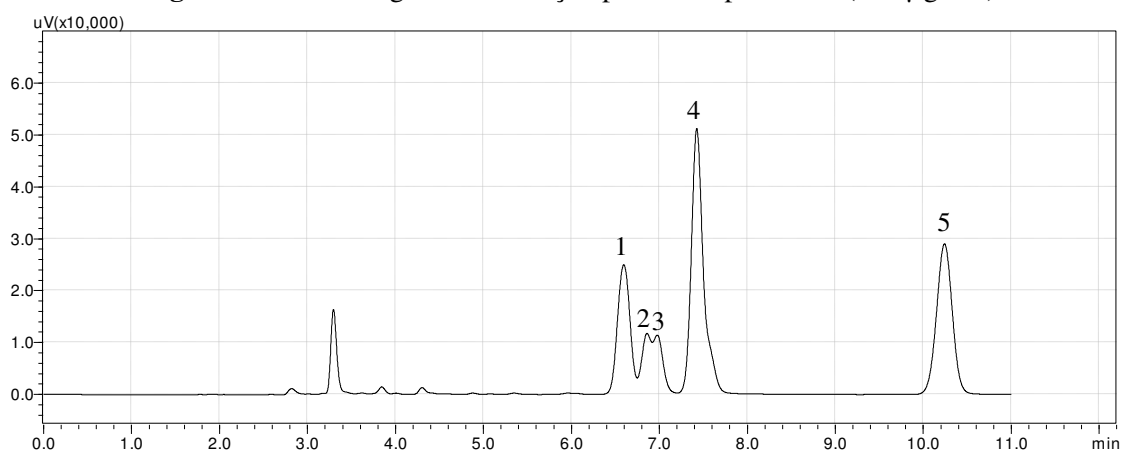


Figura 4.4. Cromatograma da solução padrão de piretróide (200 µg/mL).



Nota: 1-Ciflutrina, 2-Ciflutrina, 3-Ciflutrina, 4-Cipermetrina, 5-Flumetrina.

Fonte: Dados da pesquisa.

Os tempos de retenção para cada princípio ativo estudado são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1. Tempos de retenção para os agrotóxicos do grupo químico carbamato.

Grupo	Agrotóxicos	Tempo de retenção (min)
Carbamato	<i>Aldicarbe sulfoxide</i>	7,100
	<i>Aldicarbe sulfona</i>	7,332
	<i>Oxamil</i>	8,204
	<i>Metomil</i>	10,245
	<i>3-Hidrocarbofuran</i>	13,329
	<i>Aldicarbe</i>	15,639
	<i>Propoxur</i>	15,783
	<i>Carbofurano</i>	16,398
	<i>Sevin (Carbaril)</i>	19,900
	<i>Metiocarbe</i>	21,958

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4.2. Tempos de retenção para os agrotóxicos do grupo químico piretróide.

Grupo	Agrotóxicos	Tempo de retenção (min)
Piretróide	<i>Ciflutrina (1)</i>	6,592
	<i>Ciflutrina (2)</i>	6,856
	<i>Ciflutrina (3)</i>	6,972
	<i>Cipermetrina</i>	7,421
	<i>Flumetrina</i>	10,238

Fonte: Dados da pesquisa.

4.2.2 Linearidade

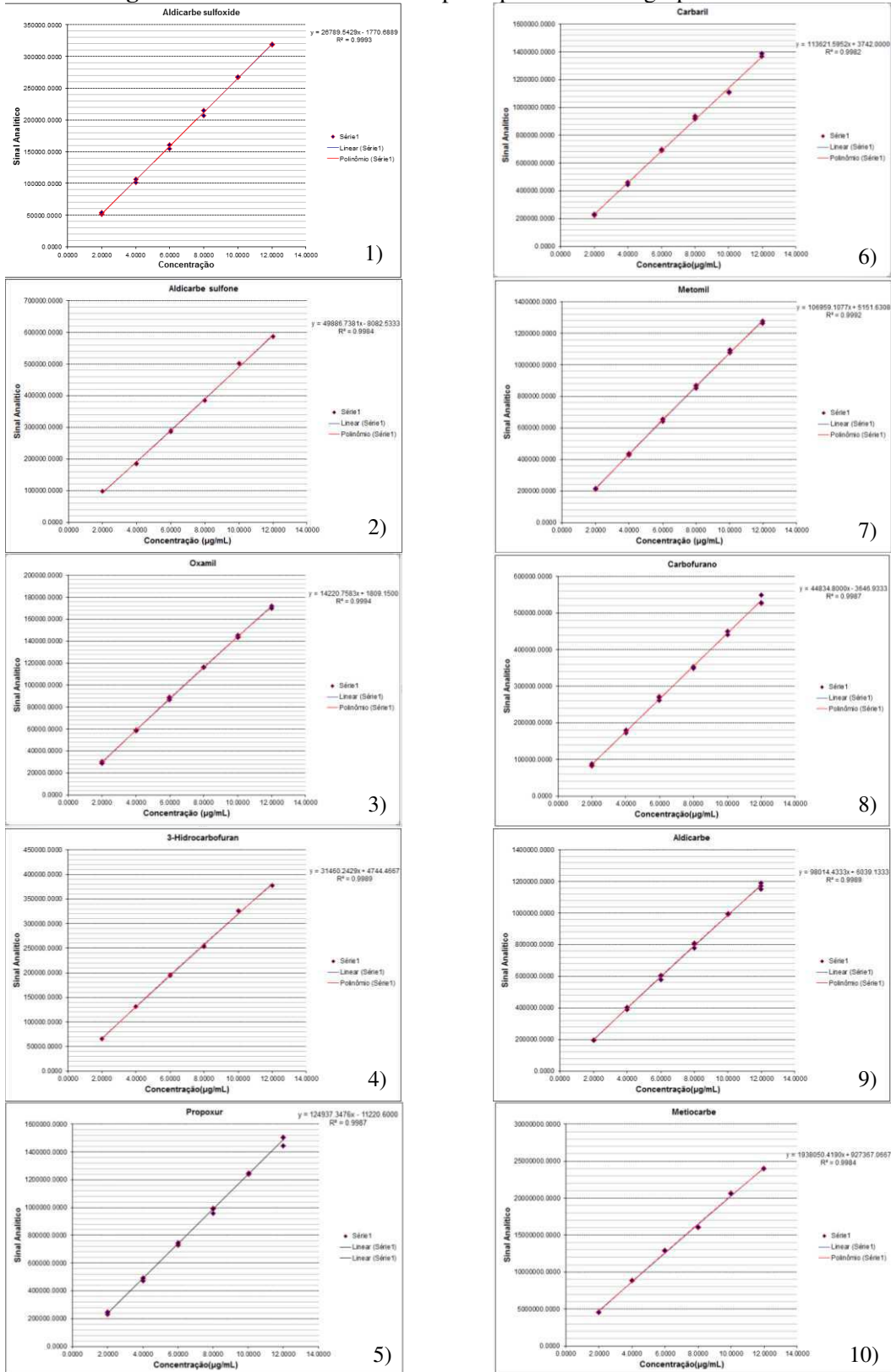
Para a construção das curvas analíticas foram utilizados seis pontos de injeção em triplicatas dos padrões de agrotóxicos dos grupos carbamato e piretróide com as concentrações de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 $\mu\text{g/mL}$.

As curvas são representadas na Figura 4.5, para os agrotóxicos do grupo carbamato, e na Figura 4.6, para os agrotóxicos do grupo piretróide.

As equações das curvas de calibração e respectivos coeficientes de determinação (R^2) para todos os agrotóxicos estudados são apresentados na Tabela 4.2.

As curvas de calibração dos agrotóxicos estudados apresentaram relação linear significativa, com todos os coeficientes de determinação (R^2) muito próximos de 1, superando os valores referenciais de 0,99 e 0,90 recomendados, respectivamente, pela ANVISA (ANVISA, RS 899/2003) e INMETRO (INMETRO, 2011).

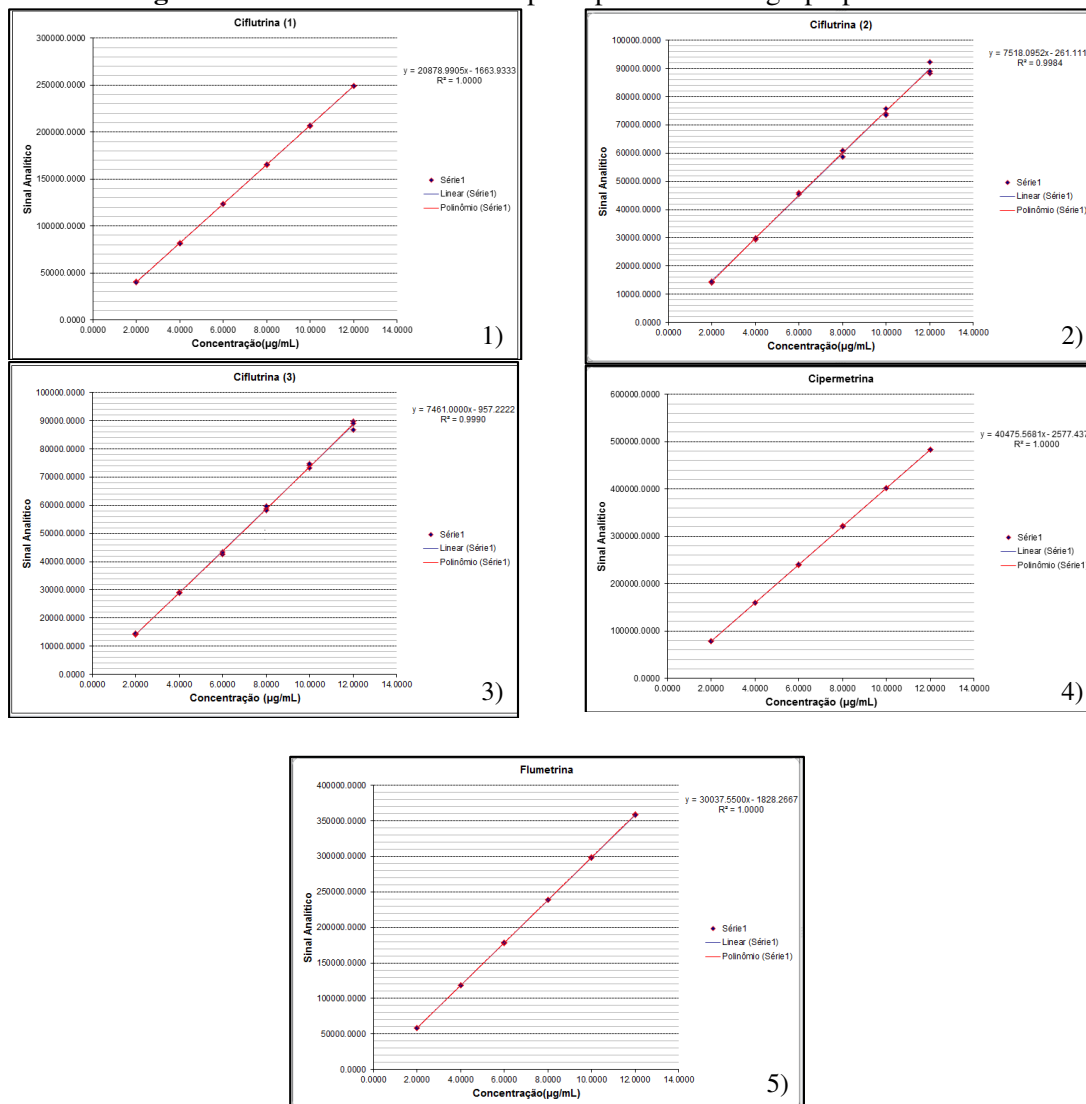
Figura 4.5. Curvas analíticas dos princípios ativos do grupo carbamato.



Nota: 1-Aldicarbe sulfoxide, 2-Aldicarbe sulfona, 3-Oxamil, 4-3-Hidrocarbifurano, 5- Propoxur (baygon), 6- Carbaril, 7- Metomil, 8-Carbofurano, 9- Aldicarbe, 10-Metiocarbe.

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 4.6. Curvas analíticas dos princípios ativos do grupo piretróide.



Nota: 1-Ciflutrina (1), 2-Ciflutrina (2), 3-Ciflutrina (3), 4-Cipermetrina, 5-Flumetrina.
 Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4.3. Equações e coeficientes de determinação das curvas analíticas para cada agrotóxico estudado.

Grupo	Agrotóxico	Equação da curva analítica ajustada	Valor de R ²
Carbamato	<i>Aldicarbe sulfoxide</i>	$y = 26789,5429x - 1770,6889$	0,9993
	<i>Aldicarbe sulfona</i>	$y = 49886,7381x - 8082,5333$	0,9984
	<i>Oxamil</i>	$y = 14220,7583x + 1809,1500$	0,9994
	<i>Metomil</i>	$y = 106959,1077x + 5151,6308$	0,9992
	<i>3-Hidrocarbofuran</i>	$y = 31460,2429x + 4744,4667$	0,9989
	<i>Aldicarbe</i>	$y = 98014,4333x + 6039,1333$	0,9989
	<i>Propoxur</i>	$y = 124937,3476x - 11220,6000$	0,9987
	<i>Carbofurano</i>	$y = 44834,8000x - 3646,9333$	0,9987
	<i>Sevin_(Carbaril)</i>	$y = 113621,5952x + 3742,0000$	0,9982
	<i>Metiocarbe</i>	$y = 1938050,4190x + 927367,0667$	0,9984

Piretróide	<i>Ciflutrina(1)</i>	$y = 20878,9905x - 1663,9333$	1,0000
	<i>Ciflutrina(2)</i>	$y = 7518,0952x - 261,1111$	0,9984
	<i>Ciflutrina(3)</i>	$y = 7461,0000x - 957,2222$	0,9990
	<i>Cipermetrina</i>	$y = 40475,5681x - 2577,4378$	1,0000
	<i>Flumetrina</i>	$y = 30037,5500x - 1828,2667$	1,0000

Fonte: Dados da pesquisa.

4.2.3 Limites de detecção e quantificação

A Tabela 4.3 apresenta os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), determinados para os níveis de significância 5,0, 1,0 e 0,1 % para cada princípio ativo de agrotóxico estudado.

Tabela 4.4. Valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para cada agrotóxico estudado.

Grupo	Agrotóxico	Limite de detecção (LD) ($\mu\text{g/mL}$)			Limite de quantificação (LQ) ($\mu\text{g/mL}$)		
		$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$	$\alpha = 0,001$	$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$	$\alpha = 0,001$
Carbamato	<i>Aldicarbe sulfoxide</i>	0,45	0,62	0,84	0,66	0,75	0,86
	<i>Aldicarbe sulfona</i>	0,68	0,94	1,27	1,01	1,14	1,32
	<i>Oxamil</i>	0,41	0,56	0,76	0,60	0,68	0,79
	<i>Metomil</i>	0,46	0,63	0,86	0,68	0,77	0,89
	<i>3-Hidrocarbofuran</i>	0,59	0,81	1,10	0,87	0,98	1,14
	<i>Aldicarbe</i>	0,58	0,79	1,08	0,86	0,97	1,12
	<i>Propoxur</i>	0,59	0,81	1,08	0,88	0,99	1,13
	<i>Carbofurano</i>	0,62	0,85	1,15	0,91	1,03	1,19
	<i>Sevin_(Carbaril)</i>	0,73	1,00	1,35	1,08	1,22	1,41
	<i>Metiocarbe</i>	0,69	0,95	1,29	1,03	1,17	1,35
Piretróide	<i>Ciflutrina(1)</i>	0,20	0,28	0,38	0,30	0,33	0,39
	<i>Ciflutrina(2)</i>	1,75	2,40	3,15	2,59	2,92	3,37
	<i>Ciflutrina(3)</i>	1,35	1,85	2,45	2,00	2,25	2,60
	<i>Cipermetrina</i>	0,11	0,15	0,20	0,16	0,18	0,21
	<i>Flumetrina</i>	0,08	0,12	0,16	0,12	0,14	0,16

Fonte: Dados da pesquisa.

O princípio ativo que apresentou os melhores LD's e LQ's, para os respectivos níveis de significância, do grupo químico carbamato foi o oxamil e para o grupo químico piretróide foi o flumetrina.

4.2.4 Precisão e exatidão

A precisão foi avaliada por meio da repetibilidade e da precisão intermediária do método cromatográfico.

A repetibilidade do método cromatográfico, expressa através do desvio padrão relativo (DPR), foi avaliada através de seis injeções da concentração mediana, 6 µg/mL, utilizada na elaboração das curvas de calibração. As análises foram realizadas obedecendo às mesmas condições de operação, em um mesmo dia.

A precisão intermediária foi analisada através da injeção em triplicata das concentrações de referência de 2, 6 e 10 µg/mL para cada agrotóxico, mantendo-se as mesmas condições operacionais do equipamento, porém com diferentes analistas.

Todos os valores obtidos para a repetibilidade e precisão intermediária são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.5. Valores obtidos para repetibilidade e precisão intermediária do método cromatográfico.

Grupo	Agrotóxico	Repetibilidade - DPR (%)	Precisão intermediária - DPR (%)		
			CR ¹	CR ²	CR ³
Carbamato	<i>Aldicarbe sulfoxide</i>	2,68	0,41	2,12	1,19
	<i>Aldicarbe sulfona</i>	1,89	3,09	2,26	0,60
	<i>Oxamil</i>	1,67	1,02	0,62	1,81
	<i>Metomil</i>	2,07	1,07	0,60	1,98
	<i>3-Hidrocarbofuran</i>	0,45	1,97	0,93	1,38
	<i>Aldicarbe</i>	2,39	2,48	1,34	3,34
	<i>Propoxur</i>	2,80	3,44	3,46	4,27
	<i>Carbofurano</i>	1,84	3,66	0,82	3,44
	<i>Sevin (Carbaril)</i>	2,92	1,07	3,16	1,50
Piretróide	<i>Metiocarbe</i>	0,27	1,68	0,43	1,84
	<i>Ciflutrina (1)</i>	0,32	0,82	0,25	0,36
	<i>Ciflutrina (2)</i>	2,30	1,73	2,09	1,43
	<i>Ciflutrina (3)</i>	2,52	1,60	1,61	0,86
	<i>Cipermetrina</i>	1,71	0,89	0,30	0,48
	<i>Flumetrina</i>	0,06	0,51	0,26	0,15

Nota: DPR- Desvio padrão relativo; CRⁿ – concentração de referência (CR¹ = 2, CR² = 6 e CR³ = 10 µg/mL).
Fonte: Dados da pesquisa.

Os valores obtidos para a repetibilidade e precisão intermediária do método confirmam que o método é adequado, pois, para todos os princípios ativos estudados, os valores de DPR se situaram abaixo de 5%, atendendo ao critério de aceitação estabelecido pela ANVISA (ANVISA, RS 899/2003).

4.2.5 Robustez

A robustez foi avaliada através da injeção em triplicata da concentração mediana, 6 µg/mL, para cada grupo químico de agrotóxico estudado, alterando-se as condições de comprimento de onda do detector (± 5 nm), temperatura do forno ($\pm 2^\circ\text{C}$) e proporção da fase móvel ($\pm 2\%$), no entanto, devido à fase móvel utilizada para os agrotóxicos do grupo químico carbamato ser em gradiente, foi alterado o tempo de início da fase móvel (item 3.3.4) em ± 2 min. Os valores da robustez foram expressos em relação ao DPR e podem ser observados na Tabela 4.5, para os agrotóxicos do grupo químico carbamato, e na Tabela 4.6, para os agrotóxicos do grupo químico piretróides.

Tabela 4.6. Valores estimados para a robustez do método cromatográfico para os agrotóxicos do grupo químico carbamato.

Grupo	Agrotóxico	DPR (%)			DPR (%)			DPR (%)		
		Detector (nm)			Tempo da fase móvel (min)			Temperatura do forno ($^\circ\text{C}$)		
		195	200	205	3	5	7	38	40	42
Carbamato	<i>Aldicarbe sulfoxide</i>	0,41	2,12	1,19	0,41	2,12	1,19	0,41	2,12	1,19
	<i>Aldicarbe sulfona</i>	0,35	0,87	0,83	0,61	0,87	0,22	0,47	0,87	1,76
	<i>Oxamil</i>	0,36	1,36	4,40	0,51	1,36	0,19	0,55	1,36	0,30
	<i>Metomil</i>	3,65	1,18	0,32	0,56	1,18	0,01	0,19	1,18	0,19
	<i>3-Hidrocarbofuran</i>	0,54	0,37	0,57	0,20	0,37	0,19	2,45	0,37	0,85
	<i>Aldicarbe</i>	0,42	2,27	1,45	1,10	2,27	0,89	0,52	2,27	1,04
	<i>Propoxur</i>	0,96	4,29	0,38	0,83	4,29	0,61	0,15	4,29	0,26
	<i>Carbofurano</i>	1,72	0,93	0,37	0,26	0,93	3,19	1,10	0,93	0,22
	<i>Sevin_(Carbaril)</i>	0,91	2,08	0,82	0,23	2,08	0,23	0,79	2,08	0,47
<i>Metiocarbe</i>	0,81	0,02	0,12	0,48	0,02	0,11	0,81	0,02	0,12	

Nota: DPR- Desvio padrão relativo.

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4.7. Valores estimados para a robustez do método cromatográfico para os agrotóxicos do grupo químico piretróide.

Grupo	Agrotóxicos	DPR (%)			DPR (%)			DPR (%)		
		Detector (nm)			Fase Móvel (%)			Temperatura do forno (°C)		
		215	220	225	48	50	52	28	30	32
Piretróide	<i>Ciflutrina(1)</i>	0,40	0,22	0,58	0,36	0,22	0,58	0,37	0,22	0,29
	<i>Ciflutrina(2)</i>	3,21	0,74	0,38	0,24	0,74	1,30	0,77	0,74	2,28
	<i>Ciflutrina(3)</i>	1,06	0,94	0,27	0,43	0,94	1,05	0,64	0,94	2,13
	<i>Cipermetrina</i>	0,69	0,20	1,39	0,29	0,20	0,15	0,50	0,20	0,89
	<i>Flumetrina</i>	0,18	0,08	0,20	0,26	0,08	0,35	0,11	0,08	0,20

Nota: DPR- Desvio padrão relativo.

Fonte: Dados da pesquisa.

As variações dos parâmetros comprimento de onda do detector, fase móvel e temperatura do forno, não alteraram de forma significativa os valores dos desvios padrões relativos demonstrando que os métodos cromatográficos utilizados são robustos.

4.3 Determinação de agrotóxicos em amostras de água bruta e tratada

4.3.1 Grupo químico Carbamato

Para os agrotóxicos do grupo químico carbamato, avaliados durante o período de estudo, foram detectados apenas os agrotóxicos aldicarbe sulfona, sevin (carbaril) e o metiocarbe nas amostras de águas brutas (entrada) e tratadas (saída) da estação de tratamento de água de Gravatá que representam as características do manancial Epitácio Pessoa (açude Boqueirão).

Já no caso das amostras de água bruta (entrada) e tratada (saída) da estação de tratamento de água de Itatuba, que representam as características do manancial Argemiro de Figueiredo (açude Acauã), houve apenas a detecção do agrotóxico aldicarbe sulfona

A Tabela 4.7 apresenta as concentrações dos agrotóxicos do grupo químico carbamato nas águas brutas e tratadas dos açudes Boqueirão e Acauã.

Segundo o Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (2016), o agrotóxico aldicarbe é utilizado como inseticida, acaricida e nematicida nas culturas de batata, café, cana-de-açúcar e citros. O carbaril é um inseticida utilizado nas culturas de abacaxi, abóbora, alho, banana, batata,

cebola, couve-flor, feijão, maçã, pastagens, pepino, repolho e tomate. Já o metiocarbe é utilizado como acaricida e inseticida nas culturas de berinjela, crisântemo, pimentão e tomate. As culturas citadas, em sua maioria, são praticadas na região hidrográfica do médio curso do rio Paraíba o que pode estar relacionado com a presença destes agrotóxicos nas águas superficiais.

Tabela 4.8. Concentrações dos agrotóxicos do grupo químico carbamato nas águas brutas e tratadas do açude Epitácio Pessoa (Boqueirão) e Argemiro de Figueiredo (Acauã).

Amostragem/Amostra de água		Açude Boqueirão			Açude Acauã
		<i>Aldicarbe sulfona (µg/L)</i>	<i>Sevin (Carbaril) (µg/L)</i>	<i>Metiocarbe (µg/L)</i>	<i>Aldicarbe sulfona (µg/L)</i>
1 (21/07/2015)	Bruta	10,33	0,00	2,99	8,61
	Tratada	7,93	0,00	2,49	8,29
2 (11/08/2015)	Bruta	8,19	1,12	2,70	7,51
	Tratada	7,20	1,35	2,49	2,04
3 (01/09/2015)	Bruta	7,48	0,63	2,51	12,35
	Tratada	6,85	0,57	3,64	9,07
4 (22/09/2015)	Bruta	9,62	1,02	2,47	9,91
	Tratada	8,32	1,08	2,48	6,26
5 (20/10/2015)	Bruta	4,53	1,66	2,61	7,40
	Tratada	4,23	1,27	2,47	6,27

Fonte: Dados da pesquisa.

Do grupo dos carbamatos, o aldicarbe é o que apresenta maior toxicidade (GOULART, 2010), no entanto aldicarbe sulfona, metabólito derivado da oxidação do aldicarbe, apresenta menor toxicidade que o aldicarbe e seu outro metabólito, o aldicarbe sulfoxide (BRASIL, 2012).

Os valores máximos permissíveis (VMP) em águas para abastecimento humano são estabelecidos através do somatório do aldicarbe e seus metabólitos, aldicarbe sulfona e aldicarbe sulfoxide, nos padrões de potabilidade nacional e internacionais. Os valores adotados pelo Brasil (BRASIL, 2011), OMS (WHO, 2011), Canadá (HEALTH CANADA, 2014), Austrália (NHMRC, 2011) e Nova Zelândia (MINISTRY OF HEALTH, 2008) são, respectivamente: 10 µg/L, 10 µg/L, 9 µg/L, 10 µg/L e 10 µg/L. No entanto, a Resolução CONAMA 357/200530, que estabelece os VMP's para enquadramento de águas superficiais, não apresenta especificações para o aldicarbe.

Os valores médios encontrados para o aldicarbe sulfona nas amostras de água bruta e tratada, respectivamente, do açude Boqueirão (8,19 e 7,20 µg/L) e Acauã (8,61 e 6,27 µg/L) mantiveram-se dentro das especificações dos padrões de potabilidade.

O padrão de potabilidade de água do Brasil (BRASIL, 2011) não apresenta VMP para o carbaril, sendo apenas estabelecido nos padrões de potabilidade da Austrália (30 µg/L) (NHMRC, 2011) e do Canadá (90 µg/L) (HEALTH CANADA, 2014). Em águas superficiais, a concentração máxima permitida pela Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) é de 0,02 µg/L para águas doces e 0,32 µg/L para águas salobras das Classes I e II.

Os valores médios obtidos para o agrotóxico carbaril nas águas brutas e tratadas do açude Boqueirão foram, respectivamente, 1,02 e 1,08 µg/L. O açude Boqueirão é enquadrado pela SUDEMA na Classe II de águas superficiais (SUDEMA, 1988), portanto os valores encontrados para o agrotóxico carbaril não obedecem ao limite estabelecido pela Resolução 357/2005, porém estão dentro dos VMP's estabelecidos pelos padrões de potabilidade internacionais de água para consumo humano.

Tanto a Resolução CONAMA 357/2005 como o padrão de potabilidade do Ministério da Saúde do Brasil não estabelecem valores máximos permitidos para o metiocarbe.

As concentrações médias detectadas no açude Boqueirão foram de 2,61 µg/L para as amostras de água bruta e 2,49 µg/L para as amostras de água tratada, as quais apresentariam conformidade com padrões de potabilidade de água para consumo humano bastante restritivos, a exemplo do padrão da Austrália que estabelece o valor de 5 µg/L para o metiocarbe.

De forma sintetizada, os valores das concentrações médias dos agrotóxicos do grupo químico carbamato detectados nas amostras analisadas e a relação aos valores máximos permitidos (VMP's) estabelecidos pelos padrões de potabilidade estão expostas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Concentrações médias dos agrotóxicos do grupo químico carbamato nas águas brutas e tratadas do açude Epitácio Pessoa (Boqueirão) e Argemiro de Figueiredo (Acauã) e VMP's.

Agrotóxico	Açude Boqueirão		Açude Acauã		Valores máximos permitidos – VMP's (µg/L)					
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	OMS	Brasil	Canadá	Austrália	Nova Zelândia	CONAMA
Aldicarbe sulfona (µg/L)	8,19	7,20	8,61	6,27	10	10	9	10	10	-
Sevin (Carbaril) (µg/L)	1,02	1,08	ausente	ausente	-	-	90	30	-	0,02/0,32
Metiocarbe (µg/L)	2,61	2,49	ausente	ausente	-	-	-	5	-	-

Fonte: Dados da pesquisa.

Ao estudar a presença de agrotóxicos do grupo carbamato em águas superficiais de 16 pontos distintos ao longo do rio Gum na Coreia, Yang & Shin (2013) não detectaram princípios ativos desse grupo químico nas amostras analisadas.

Em estudo semelhante em um rio e um lago da China, Shi et al. (2014) relataram concentrações muito baixas (0,0062 µg/L) de três agrotóxicos do grupo carbamato (baycarb, diethofencarb e pirimicarb).

Fernández-Ramos et al. (2014), estudaram a presença de agrotóxicos dos grupos carbamato e piretróide em amostras de águas superficiais de um rio e um lago localizados na República Tcheca e seus resultados mostraram a presença de três princípios ativos de agrotóxicos (aldicarbe, carbofurano e carbaril) com concentrações abaixo dos limites de detecção ($\leq 7,4$ µg/L), e dois (pirimicarb e fenoxycarb) abaixo do limite de quantificação ($\leq 28,2$ µg/L).

A ausência ou a ocorrência de baixas concentrações de agrotóxicos do grupo carbamato em águas pode estar relacionada ao fato deste grupo apresentar baixa persistência no meio ambiente devido à degradação por processos de hidrólise, decomposição microbiana e fotólise (WHO, 2003). Goulart (2010) demonstrou que a degradação de carbamatos em água apresenta relação direta com luz, alcalinidade e temperatura.

Neste trabalho, os resultados demonstraram que as operações unitárias de ambas as estações de tratamento convencionais do eixo Boqueirão-Acauã não exercem efeito significativo na remoção de agrotóxicos do grupo químico carbamato, conforme já amplamente descrito na literatura, mas deve ser enfatizado que as concentrações verificadas apresentam conformidade com os valores máximos permitidos no padrão de potabilidade, ora em vigor no Brasil.

4.3.2 Grupo químico Piretróide

Os princípios ativos do grupo químico piretróide detectados nas amostras de águas brutas e tratadas do açude Epitácio Pessoa (açude Boqueirão) e Argemiro de Figueiredo (açude Acauã) foram o ciflutrina e flumetrina.

Tabela 4.10. Concentrações de agrotóxicos do grupo químico piretróide nas águas brutas e tratadas dos açudes Epitácio Pessoa (Boqueirão) e Argemiro de Figueiredo (Acauã).

Amostragem/Amostra de água		<i>Açude Boqueirão</i>		<i>Açude Acauã</i>	
		<i>Ciflutrina</i> ($\mu\text{g/L}$)	<i>Flumetrina</i> ($\mu\text{g/L}$)	<i>Ciflutrina</i> ($\mu\text{g/L}$)	<i>Flumetrina</i> ($\mu\text{g/L}$)
1 (21/07/2015)	Bruta	14,41	0,83	5,02	0,00
	Tratada	4,91	0,91	3,15	0,00
2 11/08/2015)	Bruta	4,99	1,02	13,61	0,98
	Tratada	4,51	1,84	6,88	0,78
3 (01/09/2015)	Bruta	2,58	1,18	5,10	1,62
	Tratada	0,00	0,94	1,96	1,55
4 (22/09/2015)	Bruta	3,25	4,00	9,75	1,29
	Tratada	0,00	3,97	5,08	0,96
5 (20/10/2015)	Bruta	4,02	1,64	4,68	1,55
	Tratada	2,64	3,81	1,75	1,29

Fonte: Dados da pesquisa.

De acordo com o Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (BRASIL, 2016), o princípio ativo ciflutrina é um inseticida utilizado nas culturas de algodão, amendoim, arroz, café, feijão, fumo, milho, soja, tomate e trigo.

O princípio ativo flumetrina é um acaricida utilizado no controle de sarna, ácaros, piolhos, piolhos mastigadores e carrapatos em animais (FAO, 2016). Embora sejam de uso animal, agricultores utilizam alguns acaricidas para controle de pragas na agricultura.

A Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) e o padrão de potabilidade do Ministério da Saúde do Brasil não estabelecem valores máximos permitidos para os agrotóxicos ciflutrina e flumetrina. Apenas o padrão de potabilidade da Austrália, apresenta VMP para o agrotóxico ciflutrina (50 $\mu\text{g/L}$).

As concentrações médias detectadas nas amostras de água bruta e tratada para o agrotóxico ciflutrina no açude Boqueirão (5,85 e 2,41 $\mu\text{g/L}$) e no açude Acauã (7,63 e 3,76 $\mu\text{g/L}$), tomando como referência o padrão australiano de potabilidade, mantiveram-se dentro do nível permitido.

Os valores médios do agrotóxico flumetrina nas amostras de água bruta e tratada do açude Boqueirão, foram de, 1,73 e 2,29 $\mu\text{g/L}$, e do açude Acauã, 1,09 e 0,91 $\mu\text{g/L}$.

De maneira sintetizada, os valores das concentrações médias dos agrotóxicos do grupo químico piretróide detectados nas amostras analisadas e a relação aos máximos permitidos (VMP's) estabelecidos pelos padrões de potabilidade estão expostas na Tabela

4.11.

Tabela 4.11. Concentrações médias dos agrotóxicos do grupo químico piretróide nas águas brutas e tratadas do açude Epitácio Pessoa (Boqueirão) e Argemiro de Figueiredo (Acauã) e VMP's.

Agrotóxico	Açude Boqueirão		Açude Acauã		Valores máximos permitidos – VMP's ($\mu\text{g/L}$)					
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	OMS	Brasil	Canadá	Austrália	Nova Zelândia	CONAMA
Ciflutrina ($\mu\text{g/L}$)	5,85	2,41	7,63	3,76	-	-	-	50	-	-
Flumetrina ($\mu\text{g/L}$)	1,73	2,29	1,09	0,91	-	-	-	-	-	-

Fonte: Dados da pesquisa.

Al-Hatim et al. (2015) estudaram a presença de agrotóxicos em águas superficiais de 3 barragens e em águas subterrâneas de 44 poços em Jazam na Arábia Saudita, e, dos 16 agrotóxicos avaliados, o ciflutrina foi o que apresentou maiores concentrações médias ($0,394 \mu\text{g/L}$) nas amostras de águas superficiais e concentrações entre $0,18$ e $0,43 \mu\text{g/L}$ nas amostras de águas subterrâneas.

Dentre os 4 agrotóxicos do grupo piretróide do estudo de Fernández-Ramos et al. (2014), flumetrina foi detectado nas amostras de águas superficiais de rio e lago, porém não quantificado, pois seus valores mantiveram-se abaixo do limite de quantificação ($20,8 \mu\text{g/L}$).

Santos et al. (2007) argumentaram que os piretróides apresentam baixa persistência no meio ambiente e que, em meio aquoso, se tornam susceptíveis à hidrólise em valores de pH básicos, já a sensibilidade à luz varia entre os tipos de piretróides, como no caso da ciflutrina e tralometrina. Esses fatores podem estar ligados à redução das concentrações do agrotóxico ciflutrina nas ETA's Gravatá e Itatuba.

Porém não houve redução significativa do agrotóxico flumetrina na ETA Itatuba, e na ETA Gravatá, o princípio ativo apresentou aumento de sua concentração após as etapas de tratamento. Esse fato possivelmente se deve à falta de manutenção das unidades de decantação e filtração, permitindo ao agrotóxico agregar-se ao lodo ou ao meio filtrante e ser liberado aos poucos.

5.0 CONCLUSÃO

Uma grande variedade de agrotóxicos foi utilizada e comercializada na área de estudo condizente com a realidade brasileira de consumo de agrotóxicos. Os principais grupos químicos de agrotóxicos presentes na área de estudo foram os piretróide, carbamato e neonicotinóide.

Os métodos aplicados para a determinação de agrotóxicos dos grupos químicos carbamato e piretróide apresentaram resultados satisfatórios para os parâmetros seletividade, linearidade, precisão e exatidão e robustez, atendendo às especificações estabelecidas pela ANVISA e INMETRO.

Dos agrotóxicos estudados do grupo químico carbamato, foi identificada a presença de aldicarbe sulfona nos dois principais reservatórios superficiais da área de estudo. Também foi evidenciada a presença dos agrotóxicos carbaril e metiocarbe nas amostras de água bruta e tratada do açude Epitácio Pessoa. Os valores determinados para os agrotóxicos se mantiveram dentro do estabelecido pelos padrões de potabilidade de água para abastecimento humano.

Com relação à Resolução CONAMA 357/2005, apenas o carbaril apresentou valores elevados, de acordo com a classe de enquadramento do açude Epitácio Pessoa.

Em relação aos agrotóxicos do grupo químico piretróide, foi constatada a presença de dois princípios ativos, ciflutrina e flumetrina em ambos os reservatórios estudados. As concentrações obtidas do agrotóxico ciflutrina mantiveram-se dentro do valor recomendado para abastecimento humano, no entanto para o agrotóxico flumetrina não há valores referenciados nos padrões de potabilidade.

O método convencional de potabilização de água adotado nas estações de tratamento de Gravatá e Itatuba não apresentou remoção significativa dos agrotóxicos em estudo.

6.0 REFERÊNCIAS

- ABRASCO. Associação Brasileira de Saúde Coletiva. **Dossiê ABRASCO: Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro, 2012.
- AESA. Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba. **Proposta de instituição do comitê da bacia hidrográfica do rio Paraíba, conforme Resolução n° 1, de 31 de agosto de 2003, do conselho estadual de recursos hídricos do estado da Paraíba**. Mar. 2004. Disponível em: < file:///K:/plano/AESA_2014.pdf>. Acesso em: 21 jul. 2016.
- AESA. Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba - SECTMA - Secretaria de Estado de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente. **Relatório Final Consolidado do PERH-PB**, Acesso em agosto de 2007: In Relatório de Pesquisa ST-Hidro/CT-Hidro. SIMULAÇÃO PARA APLICAÇÃO DACOBRANÇA EM ESCALA REAL– ST HIDRO–UFSM/UFCG, 2008.
- AL-HATIM, H. Y.; ALRAJHI, D.; AL-RAJAB, A. J. **Detection of pesticide residue in dams and well water in Jazan area, Saudi Arabia**. American Journal of Environmental Sciences, v. 11, n. 5, p. 358 – 365, 2015.
- ANVISA; UFPR. **Seminário de mercado de agrotóxico e regulação**. Brasília: ANVISA. Acesso em: 11 de abril de 2016.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Nota sobre o uso de agrotóxicos em área urbana**. 2010. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/451782/Informe+-+Uso+de+Agrot%C3%B3xicos+Em+%C3%81rea+Urbana/28034219-6d88-4277-b33a-5f1991f52c2f>>. Acesso em: 20 jul., 2016.
- ARIAS, A. R. L.; BUSS, D. F.; ALBURQUERQUE, C.; INÁCIO, A. F.; FREIRE, M. M.; EGLER, M.; MUGNAI, R.; BAPTISTA, D.F. **Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos**. Revista Ciência & Saúde Coletiva, v. 12, n. 1, p. 61-72, 2007.
- AQUINO, J. R.; LACERDA, M. A. D.; LIMA, J. R. F. **Agricultura familiar no estado da paraíba: uma análise a partir de tabulações especiais do censo agropecuário 2006**. Rev. Econômica do Nordeste, Fortaleza, v. 45, n. 4, p. 53-66, out./dez., 2014.
- BARBER, J. L.; SWEETMAN, A. J.; WIJK, D. V.; JONES, K. C. **Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes**. Science of The Total Environment, v. 349, ed. 1 – 3, p. 1 – 44, 2005.
- BEDOS, C.; CELLIER, P.; CALVET, R.; BARRIUSO, E.; GABRIELLE, B. **Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview**. Agronomie, v. 22, p. 21 – 33, 2002.

BRASIL. **Decreto n.º 4.074 de 04 de janeiro de 2002**. Regulamenta a Lei nº 7.802/89 (Lei Federal dos agrotóxicos). Brasília, Diário Oficial da União de 08/01/2002.

BRASIL. Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, **Resolução - RDC nº 899**, 19 de março de 2003. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=5745>>. Acesso em: 21 jul. 2016.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Portaria Normativa IBAMA nº 84, de 15 de outubro de 1996**. Estabelecer procedimentos a serem adotados junto ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, para efeito de registro e avaliação do potencial de periculosidade ambiental - (ppa) de agrotóxicos, seus componentes e afins, segundo definições dispostas nos incisos XX, XXI, XXII, do artigo 2º, do Decreto nº 98.816. 1996.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Censo 2010**. Disponível em:<www.ibge.gov.br>. Acessado em: 02 mar. 2015.

BRASIL. **Lei nº 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 e afins, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L7802.htm>. Acesso em: 05 ago., 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Relatório: Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos no Estado da Paraíba**. 2015. Disponível em: <<http://u.saude.gov.br/images/pdf/2015/julho/08/Relat--rio---Para--ba.pdf>>. Acesso em: 18 abr. 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos**. Brasília, 1997.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Documento base de elaboração da Portaria MS nº 2.914/2011**. 2012. Disponível em: <<http://www.fiesp.com.br/arquivo-download/?id=42333>>. Acesso em: 21 jul., 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução n. 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> >. Acesso em: 15 jul. 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Relatório: Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos no Distrito Federal**, 2015. Disponível em: <<http://u.saude.gov.br/images/pdf/2015/julho/08/Relat--rio-Distrito-federal.pdf>>. Acesso em: 18 abr.2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Relatório: Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos no Estado da Paraíba**, 2015. Disponível em: <<http://u.saude.gov.br/images/pdf/2015/julho/08/Relat--rio---Para--ba.pdf>>. Acesso em: 18

abr. 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria MS nº 2.914, de 12 de dezembro**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, 12 dez. 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 21 jul., 2016.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Agrofit 2002: sistema de informação**. Brasília, 2002. Disponível em: <<http://agricultura.gov.br/agrofit>>. Acesso em: 21 jul., 2016.

CARRARO, G. **Agrotóxico e meio ambiente**: Uma proposta de ensino de ciências e química. Porto Alegre, 1997.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. V. 10 Safra 2015/16 - Décimo levantamento, Brasília, p. 1-179, julho 2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_07_29_15_12_51_boletim_graos_julho_2016.pdf>. Acesso em: 03 ago. 2016.

COUNCIL DIRECTIVE. **Quality of water intend for human consumption**. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 1998. Disponível em: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>>. Acesso em: 30 jul. 2016.

DEUBERT, K. H. **Environment fate of common turf pesticides: factors leading to leaching**. USGA Green Section Record, Ann Arbor, v. 28, n. 4, p. 5-8, 1990. Disponível em: <<http://www.beyondpesticides.org/assets/media/documents/documents/water.pdf>>. Acesso em: 08 ago. 2016.

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

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Panorama da contaminação ambiental por agrotóxicos e nitrato de origem agrícola no Brasil: cenário 1992/2011**. 1 ed. Jaguariúna, SP : Embrapa Meio Ambiente, 2014. Disponível em:<<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/987245/1/Doc98.pdf>>.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Perdas de agrotóxicos**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTAG01_39_210200792814.html>. Acesso em: 23 jul. 2016.

EPA. **Environmental Protection Agency**. Disponível em: <<http://www2.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients>>. Acesso em: 10 nov. 2015.

EPA. Environmental Protection Agency. **EPA National Drinking Water Standards**. Disponível em: <http://www.foreverpure.com/downloads/tec_ref_EPA_drinking_water_standard.pdf>. Acesso em: 21 jul. 2016.

EPA. Environmental Protection Agency. **Finalization of guidance on incorporation of water treatment effects on pesticide removal and transformations in drinking water exposure assessments**. 18 ago. 2011. Disponível em: <<https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/finalization-guidance-incorporation-water-treatment#title>>. Acesso em: 16 maio, 2016.

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Flumethrin**. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation96/flumethr.pdf>. acesso em: 30 jul. 2016.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **International code of conduct on the distribution and use of pesticides**. Roma, 2005.

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

FERNÁNDEZ-RAMOS, C.; ŠATÍNSKÝ, D.; SOLICH, P. **New method for the determination of carbamate and pyrethroid insecticides in water samples using on-line SPE fused core column chromatography**. Talanta, v. 129, p. 579-585, 2014.

GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M. **Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense**. Revista Química Nova, v. 36, n. 3, p. 462 - 467, 2013.

GLASER, A. **Threatened waters: Turning the tide on pesticide contamination**. 2006.

GORZA, N. L. **Remoção de agrotóxicos em uma instalação piloto de tratamento de águas de abastecimento do tipo convencional, associado à pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

GOULART, S. M. **Avaliação da técnica de extração com participação em baixa temperatura na análise de carbamatos em alimentos e bebidas**. Tese (Pós Graduação em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

GUERRA, A. B. **Avaliação em escala de bancada do emprego de carvão ativado granular na remoção de microcistina-Lr na potabilização de águas eutrofizadas do semiárido nordestino**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2012.

HEALTH CANADA. Guidelines for Canadian drinking water quality: Summary Table. Out. 2014. Disponível em: <http://maxxam.ca/wp-content/uploads/2015/07/sum_guides_recom-eng.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2016.

HERNÁNDEZ , A. F.; PARRÓN, T.; TSATSAKISD, A. M.; REQUENAB, M.; ALARCÓN, R.; LÓPEZ-GUARNIDO, O. **Toxic effects of pesticide mixtures at a molecular level: Their relevance to human health.** Toxicology, v. 307, p 136-145, 2013.

HOFFMANN, E. W. **Desenvolvimento agrícola e o uso de agrotóxicos: Políticas públicas para a sustentabilidade.** Dissertação (Mestrado em Direito) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2006.

IARC. International Agency for Research on Cancer. **IARC Monographs Volume 112: evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides.** 2015

IBAMA. **Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.** Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3>>. Acesso em: 01 ago. 2016.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Indicadores de desenvolvimento sustentável: Brasil : 2015** . Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais [e] Coordenação de Geografia. – Rio de Janeiro-RJ. 352p. – (Estudos e pesquisas. Informação geográfica, ISSN 1517-1450; n. 10), 2015.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Indicadores de desenvolvimento sustentável: Brasil : 2012** . Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais [e] Coordenação de Geografia. – Rio de Janeiro - RJ. – (Estudos e pesquisas. Informação geográfica, ISSN 1517-1450), 2012.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da produção agrícola.** Rio de Janeiro, v.29, n.6, p.1-79, jun. 2016. Disponível em: <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Fasciculo/lspa_201606.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201606.pdf)>. Acessado em: 02 ago. 2016.

IDEME. Instituto de Desenvolvimento Municipal e Estadual. **Produto interno bruto do estado da Paraíba e de seus municípios 2010-2013.** João Pessoa, ed. 1ª, 2016. Disponível em: < <http://ideme.pb.gov.br/servicos/pib>>. Acessado em: 05 ago. 2016.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos, DOQ-CGCRE-008, 2007.**

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos, DOQ-CGCRE-008, 2011.**

LEAL, E. S. **Modelagem da degradação de cloro residual livre em sistemas de adução de água de abastecimento de porte médio.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

LEITE, K. C.; TORRES, M. B. R. **O uso de agrotóxicos pelos trabalhadores rurais do assentamento Catingueira Baraúna-RN.** Revista Verde, Mossoró, v.3, n.4, p. 06-28 de outubro/dezembro de 2008.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida.** Rio de

Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, ed. 1ª, 2011.

LUNA, B. J. C. **Características de espaços-temporais do sistema do açude Acauã-PB, e seu atual índice de estado trófico**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal Paraíba/Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2008.

MEDEIROS, B. M.; MEDEIROS, C. M.; SILVINO, G. S.; ARAGÃO, R. **Avaliação temporal do volume armazenado no açude Epitácio Pessoa (Boqueirão) no semiárido paraibano**. In: CONGRESSO TÉCNICO CIENTÍFICO DA ENGENHARIA E DA AGRONOMIA, Fortaleza – CE, 15 a 18 de setembro de 2015.

MEIRE, R. O.; KHAIRY, M.; TARGINO, A. D.; GALVÃO, P. M. A.; TORRES, J. P. M.; MALM, O.; LOHMANN, R. **Use of passive samplers to detect organochlorine pesticides in air and water at wetland mountain region sites (S-SE Brazil)**. Chemosphere, v. 144, p. 2175 – 2182, 2016.

MENESES, R. A. **Diagnóstico operacional de sistemas de abastecimento de água: o caso de Campina Grande**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

MENEZES, C. T. & HELLER L. **Proposta de metodologia para priorização de sistemas de abastecimento de água para a vigilância da presença de agrotóxico**. In Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005 set. 18 – 23; Campo Grande, ABES, 2005.

MENEZES, C. T. **Método para priorização de ações de vigilância da presença de agrotóxicos em águas superficiais: um estudo em Minas Gerais**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

MENEZES, C. T. **Método para priorização de ações de vigilância da presença de agrotóxicos em águas superficiais: um estudo em Minas Gerais**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

MILHOME, M. A. L.; SOUSA, D. O. B.; LIMA, F. A. F.; NASCIMENTO, R. F. **Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 14, n. 13, p. 363 – 372, jul./set. 2009.

MINISTRY OF HEALTH. **Drinking-water Standards for New Zeland 2005 (Revised 2008)**. 2008. Disponível em: <<https://www.health.govt.nz/system/files/documents/publications/drinking-water-standards-2008-jun14.pdf>>. Acesso em: 23 jul. 2016.

MOREAU, D. C. S. **Estratégias de comunicação da indústria de agrotóxicos no Brasil**. Dissertação (Mestrado em Políticas Públicas) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

NHMRC. NATIONAL HEALTH AND MEDICAL RESEARCH COUNCIL. **Draft Australian Drinking Water Guidelines. National Water Quality Management Strategy.** Natural Resource Management Ministerial Council. Chapter 10 — Monitoring for specific characteristics in drinking water. 2011. Disponível em: <<http://www.nhmrc.gov.au>>. Acesso em: 21 jul. 2016.

OLIVEIRA, M. F. & BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos Herbicidas no Ambiente. In: OLIVEIRA JR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INQUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas.** Ed. 1, Curitiba: ed Omnipax, 2011. p. 263 – 304.

PERES, F. & MOREIRA, J. C. **Saúde e ambiente em sua relação com o consumo de agrotóxicos em um pólo agrícola do Estado do Rio de Janeiro, Brasil.** Caderno de Saúde Pública, Rio de Janeiro, v. 23, Sup 4:S612-S621, 2007.

PERES. Frederico (org.). **É veneno ou remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente.** 1 ed. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 2003.

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

RIBAS, P. P; MATSUMURA, A. T. S. **A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente.** Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 10, n. 14, p. 149-158, jul./dez. 2009.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. **Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados.** Revista Química Nova, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

ROSA, I. D. A. **Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial no tratamento em ciclo completo com adsorção em carvão ativado granular.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

SANTOS, M. A. T.; AREAS, M. A.; REYES, F. G. R. **Piretróides – uma visão geral.** Alimentos e Nutrição, Araraquara, v.18, n.3, p. 339 - 349, jul./set. 2007.

SCOLARE, D. D. G. Produção agrícola mundial: o potencial do Brasil. In: **Visão progressista do agronegócio brasileiro.** Brasília, DF: Fundação Milton Campos, 2006. P 9-86.

SHI, Zhihong; HU, Junda; LI, Qi; ZHANG, Shulan; LIANG, Yuhuan; ZHANG, Hongyi. **Graphene based solid phase extraction combined with ultra highperformance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for carbamate pesticides analysis in environmental water samples.** Journal of Chromatography A, v. 13055, p. 219-227, 2014.

SILVA, J. M. & SANTOS, J. R. **Toxicologia de agrotóxicos em ambientes aquáticos.** Oecologia brasiliensis, v. 11, ed. 4, p. 565 – 573, 2007.

SILVA, M. F. de O. & COSTA, L. M. **A indústria de defensivos agrícolas.** BNDES Setorial 35, p. 233 – 276, 2012.

SILVA, M. S.; COCENZA, D. S.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. **Efeito da associação do herbicida clomazone a nonoesferas de alginato/quitosana na sorção em solos.** Química Nova, v. 35, n. 1, p. 102-107, 2012.

SILVA, R. B. **As diferentes práticas dos pequenos produtores rurais no espaço agrário de Queimadas – PB.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOGRÁFOS, Vitória – ES, 10 a 16 de agosto de 2014.

SOARES, A. F. S.; LEÃO, M. M. D. **Contaminação dos mananciais por Micropoluentes e a precária remoção desses contaminantes nos tratamentos convencionais de água para potabilização.** De Jure – Revista Jurídica do Ministério Público do Estado de Minas Gerais, Belo Horizonte, v. 14, n. 24, 36-85, jan.-jun. 2015.

SOARES, A. F. S.; LEÃO, M. M. D.; VIANNA NETO, M. R.; DA COSTA, E. P.; OLIVEIRA, M. C.; AMARAL, N. B. **Efficiency of conventional drinking water treatment process in the removal of endosulfan, ethylenethiourea, and 1,2,4-triazole.** Journal of Water Supply: Research and Technology–AQUA, v. 62, n. 6, p. 367-376, set. 2013.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. **Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos.** Tecno-lógica, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 1, p. 15-21, jan./jun. 2011.

SUDEMA. Superintendência de Administração do Meio Ambiente. **DZS 205-Enquadramento dos corpos d'águas da Bacia Hidrográfica do rio Paraíba**, 1988.

Disponível em:

<http://www.aesa.pb.gov.br/enquadramento/diretrizes/DZS_205_Enquadramento_dos_Corpos_Dagua_da_Bacia_Hidrografica_do_Rio_Para%C3%ADba.pdf>. Acesso em: 21 jul. 2016.

TODESCHINI, B. H. **Avaliação da presença de agrotóxicos por cromatografia líquida acoplada à Espectrometria de massas em águas superficiais e na rede pública de abastecimento de água no Rio Grande do Sul.** Dissertação (Mestrado Perícia Criminal e Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking – water quality. Fourth Edition.** Vol. 1. Geneva: WHO, 2011. Disponível em: <http://www.unicef.org/cholera/Chapter_4_prevention/01_WHO_Guidelines_for_drinking_water_quality.pdf>. Acesso em: 21 jul. 2016.

YADAV, I. C.; DEVI, N. L.; SYED, J. H.; CHENG, Z.; LI, J.; ZHANG, G.; JONES, K. C. **Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India.** Science of the Total Environment, Guangzhou, v. 515, p. 123-137, abril 2015.

YANG, Eun-Young & SHIN, Ho-Sang. **Trace level determinations of carbamate**

pesticides in surface water by gas chromatography–mass spectrometry after derivatization with 9-xanthinol. Journal of Chromatography A, v. 1305, p. 328-332, 2013.