MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

AUGUSTO CESAR TROLI

PRAGUICIDAS EM RIOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO ALTO PARAGUAI

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientador : **Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide**

Campo Grande, MS – Brasil
Julho de 2004

APRESENTAÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

AGRADECIMENTOS

À DEUS, por me dar serenidade e forças, nas horas mais difíceis.

Aos meus pais, que apesar de longe, sempre estiveram comigo.

À minha esposa Sônia e minha filha Thais pelo companheirismo, pelas palavras de ânimo e pela compreensão nos momentos de ausência..

Ao meu orientador, Professor Dr. Carlos Nobuyoshi Ide, pelo acompanhamento e orientação fornecida em todas as etapas desse trabalho.

À colega, Felizana Maia da Silveira Palhano, por compartilhar o conhecimento e pela participação nos trabalhos realizados.

Ao Professor Luiz Augusto Araújo do Val, pelo auxílio nas coletas de amostras de sedimentos.

Às professoras Dra. Márcia Helena de Rizzo Matta e Dra. Maria Lúcia Ribeiro, pelo apoio e ajuda nas horas de dúvida.

À Maureen Sakagami e Caetano Mautone, pela ajuda e pelos ensinamentos técnicos.

Ao laboratório LAQUA e seus técnicos José Luís Gonçalves, Maria Aparecida Cabral Seixas e Marcelo Campos, pelo espaço e amizade.

À SANESUL pela ajuda imprescindível aos meus estudos, onde sempre encontrei apoio, contando com seus Coordenadores, Lázaro Godoy, Clévis Curvo Costa (em memória), Carlos Caramalak e Tânia Marchesi Freitas, tornando possível desenvolver este trabalho.

Ao apoio dado pela ANA/GEF/PNUMA/OEA, através do financiamento, possibilitando o desenvolvimento desta pesquisa.

E finalmente a todos que direta ou indiretamente contribuíram com a execução deste trabalho.

SABEDORIA,

É melhor tentar e falhar,
que preocupar-se e ver a vida passar,
é melhor tentar, ainda que em vão,
que sentar-se fazendo nada até o final.

Martin Luther King

RESUMO

Este trabalho de pesquisa teve por objetivo geral determinar a presença de praguicidas em água e sedimento do Rio Paraguai e seus principais tributários. A quantidade de praguicidas existente e suas combinações são relativamente grandes. A maioria dos praguicidas pesquisados foram os organoclorados, devido a sua persistência no meio ambiente. As amostras de sedimento foram coletadas em locais apropriados, próximos às seções de amostras de água. A coleta de amostras compostas de água foi realizada utilizando o amostrador de saca e para coleta de amostras pontuais de água, utilizou-se o amostrador Van Dorn horizontal. Para a coleta de amostras do perfil de sedimentos foi utilizado o amostrador de núcleo, "core". Foram coletadas 66 amostras de água dos rios, sendo 18 compostas e 48 pontuais. Das 22 amostras de sedimentos coletadas, realizou-se 64 análises com as três primeiras camadas de cada perfil. A técnica de extração utilizada para as amostras de água foi por fase sólida e, para as amostras de sedimentos por fluído supercrítico. Todos os extratos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa. Em amostras de água, foi notado a presença de princípios ativos de praguicidas tais como: Diazinon, Prometrina e DDE, no Rio Cuiabá, Prometrina e DDE no Rio São Lourenço, e Heptacloro epóxido nos rios Coxim, Piquiri e Correntes. As concentrações de DDE encontradas nas águas do Rio Cuiabá, ultrapassam o limite do CONAMA N.º 20, que é de 1$\mu g.L^{-1}$de DDT-isômeros. Os princípios ativos Diazinon e Prometrina não constam na legislação que atuam sobre controle de poluentes em água de rios. Todas concentrações de Heptacloro epóxido, um metabólico do Heptacloro, ultrapassaram o valor máximo permitido da Resolução CONAMA N.º 20, que é de 0,1 $\mu g.L^{-1}$ para rios da classe 2. Nas amostras de sedimentos dos rios Negro (Paraguai), São Lourenço e Vermelho, foi constatada a presença do princípio ativo Lindano, que é um composto organoclorado persistente proibido no Brasil, para uso agrícola. Todas as concentrações de Lindano detectadas estavam acima do nível 2 do CONAMA N.º 344, ou seja, acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota. Diante disso, recomenda-se: aumentar o controle tanto sobre a compra, como sobre as aplicações de praguicidas; recompor as matas ciliares; e utilizar a boa prática agrícola, para poder amenizar o grau de contaminação das águas e sedimentos dos rios por praguicidas.

Palavras-chave: praguicidas, sedimento, água, Bacia do Alto Paraguai.

ABSTRACT

The general objective of this study was to detect the presence of pesticides in water and sediment of the River Paraguay and its principal tributaries. The quantity of existing types of pesticides is in large number. Most research has been carried out on the organochlorine, due to their persistence in the environment. The sediment samples were collected in appropriate locations, close to the water sampling sections. The collection of composite water samples was accomplished using a bag sampler, while point samples were taken using a horizontal Van Dorn bottle. Sediment profile samples were obtained using a core sampler. 66 water samples were taken, 18 being composite, and 48 point. Of the 22 sediment samples collected, 64 separate analyses, involving the first three layers of each profile, were carried out. The extraction procedures were: solid phase for the water samples, and super-critical flow for the sediment samples. All the extracts were analyzed by gas chromatography, coupled to a mass spectrophotometer. Some samples of water showed the presence of the pesticides Diazinon, Prometryn and DDE, in the Rio Cuiabá, Prometryn and DDE in the Rio São Lourenço and Epoxide Heptachlor in the rivers Coxim, Piquiri and Correntes. The concentrations of DDE found in the waters of the Rio Cuibá surpassed the limit of CONAMA Nº20, that is $1\mu g.L^{-1}$ of isomeric DDT. The active principles Diazinon and Prometrina are not considered in the river pollution legislation. All the concentrations of Epoxide Heptachlor, a derivative of Heptachloride, surpassed the allowed maximum value of CONAMA Nº20, that is $0.1\mu g.L^{-1}$ for rivers of Class 2. In the sediment samples of the rivers Negro, São Lourenço and Vermelho, Lindane was detected; this organochlorine compound is prohibited in Brazil for agricultural use. All the concentrations of Lindano detected were above the level 2 of the Resolution CONAMA N.º 344; that is to say, above the concentration foreseen to have a probable adverse effect in biota. In order to reduce the degree of pesticide contamination of the river waters and sediments, the following recommendations can be made: greater control of the purchase and use of pesticides; regeneration of riparian vegetation; and employment of good agricultural practices.

Key-words: pesticides, sediment, water, Upper Paraguay Basin.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO ii

AGRADECIMENTOS ii

RESUMO iv

ABSTRACT v

SUMÁRIO vi

LISTA DE FIGURAS viii

LISTA DE TABELAS ix

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS x

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVOS 2

2.1. Geral 2

2.2. Específicos 2

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

3.1. Generalidades sobre o Pantanal 3

3.2. Generalidades sobre Praguicidas 6

3.2.1. Classificação dos Praguicidas 9

3.2.2. Caracterização dos Praguicidas 10

3.3. Praguicidas Organoclorados 12

3.3.1. Toxicidade 13

3.3.2. Efeitos sobre o meio ambiente 14

3.3.3. Efeitos sobre a saúde humana 16

3.3.4. Controle sobre o uso de Praguicidas 18

3.3.5. Contrabando e uso irregular de Praguicidas 19

3.4. Resolução CONAMA N.º 20, Portaria 518, CECA 003 e Resolução CONAMA N.º 344 20

3.5. Praguicidas na Bacia do Alto Paraguai 22

3.6. Extração por Fluido Supercrítico 25

3.7. Cromatografia 27

3.7.1. Cromatografia Gasosa 27

3.8. Espectrometria de Massa 29

4. METODOLOGIA 30

4.1. Coleta das amostras de água dos rios da Bacia do Alto Paraguai 30

4.2. Classificação das amostras de água 33

4.3. Extração das amostras de água 35

4.4. Coleta das amostras de sedimento dos rios da Bacia do Alto Paraguai 36

4.5. Extração com Fluído Supercrítico 39

4.6. *Cleanup* do extrato dos sedimentos 41

4.7 Praguicidas pesquisados 42

4.8. Padrões e soluções utilizados 44

4.9. Condições analíticas do equipamento utilizado 44

4.10. Concentrações, injeções e resultados das análises 45

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 47

5.1. Princípios ativos encontrados nas amostras de água dos rios da BAP 47

5.2. Princípios ativos encontrados nas amostras de sedimentos dos rios da BAP 54

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 58

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 61

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Bacia do Alto Paraguai. 4

Figura 3.2. Estado físico dos solventes empregados em técnicas de extração. 26

Figura 3.3. Diagrama de fases de uma substância pura. 26

Figura 4.1. Localização dos pontos de coleta de amostras, na Bacia do Alto Paraguai. 32

Figura 4.2. Amostrador Van Dorn horizontal. 34

Figura 4.3. Amostrador de saca. 35

Figura 4.4. Amostrador “Core” e acessórios. 38

Figura 4.5. Coleta de sedimentos com amostrador tipo “Core”. 38

Figura 4.6. Extração com Fluído Supercrítico. 39

Figura 4.7. Linha percorrida pelos solventes e gases, cela de extração, filtro e restritor com válvula. 40

Figura 4.8. Cromatograma das amostras R2P1-3 sobrepostos: superior sem uso de florisil e inferior com uso de florisil. 42

Figura 5.1. Aplicação aérea de praguicida em plantação de soja na Bacia do Alto Taquari. 54

Figura A1. Curva de calibração do padrão surrorgate 1,3 Dimetil 2 Nitrobenzeno. A1

Figura A2. Curva de calibração do principio ativo Prometrina. A2

Figura A3. Curva de calibração do principio ativo o,p’DDE. A3

Figura A4. Curva de calibração do principio ativo p,p’DDE. A4

Figura A5. Curva de calibração do principio ativo Diazinon. A5

Figura A6. Curva de calibração do principio ativo Heptaclor epóxido. A6

Figura A7. Variações de áreas do padrão interno 4,4 Dibromo 1,1 Bifenil. A7

Figura A8. Curva de calibração do princípio ativo Lindano. A8

Figura A9. Íons de quantificação e tempo de retenção do princípio ativo Lindano na amostra de sedimento P2, primeira fatia, na foz do Rio Vermelho, rota 3. A9

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Descargas líquidas e sólidas nos principais rios da BAP. 6

Tabela 3.2. Meia vida de praguicidas no solo em temperatura de 20 a 25ºC. 8

Tabela 3.3. Meia vida de praguicidas na água dependendo da faixa de pH. 9

Tabela 3.4. Categorias gerais de toxicidade de praguicidas. 16

Tabela 3.5. Relação entre tipos de exposição a praguicidas e sintomas clínicos 17

Tabela 3.6. Valores máximos permitidos de praguicidas em águas, pela legislação brasileira. 21

Tabela 3.7. Níveis de classificação do material dragado para água doce, quanto a praguicidas organoclorados. 21

Tabela 3.8. Pesticidas utilizados no município de São Gabriel D'Oeste no período de 1988 a 1996, discriminado por cultura. 24

Tabela 3.9. Quantidade utilizada de pesticidas na agropecuária dos municípios da BAT de 1988 a 1996. 25

Tabela 4.1. Locais de coleta de dados visitados. 32

Tabela 4.2. Espessura da fatia de sedimento analisado, conforme o local coletado. 36

Tabela 4.3. Princípios ativos pesquisados nas amostras de água e sedimentos dos rios da BAP. 42

Tabela 4.4. Praguicida, tempo de retenção e íons de quantificação 43

Tabela 5.1. Praguicidas detectados nas águas dos rios da Bacia do Alto Paraguai. 48

Tabela 5.2. Praguicidas detectados em sedimentos nas águas dos rios da Bacia do Alto Paraguai. 54

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AC: Amostragem Composta

AP: Amostragem Pontual

APHA: American Public Health Association

ASE: Extração Acelerada com Solventes

AWWA: American Water Works Association

BAP: Bacia do Alto Paraguai

BAT: Bacia do Alto Taquari

BHC: Hexaclorobenzeno

C-18: Octadecil

CECA: Conselho Estadual de Controle Ambiental

CEFS: Cartucho de Extração em Fase Sólida

CG: Cromatografia Gasosa

CGL: Cromatografia Gás-Líquido

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente

CO_2: Gás carbônico

DDD: 2,2 bis (p-clorofenil) 1,1-dicloroetano

DDE: 2,2 bis (p-clorofenil) 1,1-dicloroetileno

DDT: 2,2 bis (p-clorofenil) 1,1,1-tricloroetano

EFC: Cromatografia com Fluidez Aumentada

SFE: Extração por Fluído Supercrítico

ELS: Extração Líquido Sólido

EPA: Agência de Proteção Ambiental

FE: Fase Estacionária

FM: Fase Móvel

FUNASA: Fundação Nacional de Saúde

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

IBAMA: Instituto Brasileiro de Meio Ambiente

IIL: Igual Incremento de Largura

IPH: Instituto de Pesquisas Hidráulicas

LMR: Limites Máximos de Resíduos

LOQ: Limite Observado de Quantificação

LRE: Limite de Resíduo Estranho

MS: Mato Grosso do Sul

MT: Mato Grosso

NBR: Norma Técnica Brasileira

OMS: Organização Mundial da Saúde

PCBAP: Plano de Conservação da Bacia do Alto Paraguai

POP: Poluentes Orgânicos Persistentes

ppm: Partes por milhão

ppb: Partes por bilhão

SIM: Monitoramento do Íon Selecionado

SINDAG: Sindicato das Indústrias de Defensivos Agrícolas

***tm*:** Tempo morto

***tr*:** Tempo de retenção

UFMS: Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

USP: Universidade de São Paulo

VMP: Valor Máximo Permitido

WEF: Water Environmental Federation

μ: Micro

1. INTRODUÇÃO

A Bacia do Alto Paraguai - BAP possui 496.000km² de área, incluindo áreas da Bolívia, Paraguai e dos Estados brasileiros de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. Ela está subdividida em duas grandes regiões: o Planalto, com cotas acima de 200m; e a Planície, com cotas inferiores a 200m. Os principais rios pertencentes a BAP são: Paraguai, Cuiabá, São Lourenço, Piquiri, Taquari, Miranda, Negro e Apa.

No final dos anos 70, a região Centro-Oeste do Brasil, onde está inserida a BAP, sofreu grandes mudanças na economia, devido à expansão das atividades agropecuárias. Grandes latifúndios começaram a explorar o cerrado que, por sua vez, favoreciam tais atividades econômicas devido, principalmente, a sua topografia plana. As lavouras passaram a demandar a aplicação de grandes quantidades de produtos químicos, sendo as principais: soja, citros, cana-de-açúcar, hortaliças (tomate e batata), arroz, algodão, cereais, café, milho e frutas.

O DDT, inseticida pioneiro dentre os orgânicos sintéticos, surgiu junto com a Segunda Guerra Mundial (1940). Desde então, novos produtos surgiram, com maior eficiência de combate às pragas e com reduzido impacto ao meio ambiente. Desta forma, produtos considerados “mais perigosos” formam banidos.

No entanto, embora haja leis bem elaboradas, que regulamentem a utilização de produtos químicos, tais como praguicidas, a fiscalização é insuficiente e, ainda hoje, ocorre a aplicação de produtos proibidos e sem as devidas dosagens.

A BAP vem sofrendo com aplicações de praguicidas, realizadas principalmente na região de Planalto e posteriormente ocorrendo o transporte, através dos rios, para a região de Planície e Pantanal. A realização de estudos e diagnósticos detalhados, para identificação da presença dos praguicidas nesta região, se faz necessária, desta forma, este trabalho busca contribuir com um levantamento das quantidades de praguicidas existentes em águas e sedimentos dos rios da BAP.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O objetivo deste trabalho foi verificar a ocorrência de praguicidas em água e sedimento dos rios tributários da Bacia do Alto Paraguai. Dos 27 princípios ativos de praguicidas pesquisados, 18 estão na RESOLUÇÃO CONAMA N.º 20, 23 estão na PORTARIA 518 e 6 (todos) da Resolução CONAMA N.º 344, para sedimento de água doce.

2.2. Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Realizar coletas e extrações para o tipo de amostra e técnica empregada.
- Utilizar a cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa, como método avançado de alta resolução, para detecção de princípios ativos de praguicidas

.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Desde 1970, o panorama econômico da região Centro-Oeste do Brasil tem sofrido mudanças, devido aos subsídios fornecidos pelo governo federal, principalmente para a agricultura. O modo de ocupação desta região favoreceu a instalação de grandes latifúndios, que possuíam condições econômicas para desenvolver a tecnologia necessária para a exploração do cerrado, cujas características principais eram a topografia plana que favorecia a mecanização e os solos ácidos deficientes em nutrientes que necessitavam de produtos químicos (DOLORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

As lavouras brasileiras de maior consumo dos vários grupos destes produtos químicos são: soja, citros, cana-de-açúcar, hortaliças (tomate e batata), arroz, algodão, cereais, café, milho e frutas (PAULINO, 1993).

O solo é utilizado para produzir mais de 90% do nosso alimento. Devido à presença de competidores das culturas, a utilização de pesticidas tem se tornado comum no manejo de plantas, insetos e fungos que apresentam significado econômico (MONTEIRO, 1997).

No início da década de 90, o Brasil já representava o quinto mercado consumidor mundial de praguicidas, com cerca de 250 ingredientes ativos registrados no Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA). Mundialmente eram utilizados, nesta mesma década, milhões de quilos de praguicidas por ano, com um mercado estimado de 27 bilhões de dólares, sendo os Estados Unidos o maior consumidor mundial (ASPELIN *et al.*, 1992).

3.1. Generalidades sobre o Pantanal

A área da Bacia do Alto Paraguai (BAP) é de 496.000km², incluindo áreas da Bolívia, Paraguai e dos Estados brasileiros de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. Os principais rios formadores do rio Paraguai são o Cuiabá, São Lourenço, Piquiri, Taquari, Miranda, Negro e Apa, todos na margem esquerda. Esta bacia possui duas áreas geográficas predominantes, o Planalto e o Pantanal (TUCCI, 1999).

Segundo BRASIL (1997), para analisar a BAP é necessário, antes, caracterizar a sua divisão física fundamental, diretamente ligada a altitude, conforme ilustra a figura 3.1:

- na parte superior (acima da cota 200m) encontra-se a região denominada de Planalto, onde o comportamento dos processos naturais se assemelha as bacias hidrográficas

tradicionais, com fluxo predominantemente no sentido longitudinal e com tempo de resposta de horas ou de poucos dias na relação entre precipitação-vazão;

- na parte inferior (abaixo da cota 200 m) encontra-se a Planície que é uma grande área inundável, com um comportamento hidrológico diferenciado pelos grandes tempos de deslocamento do escoamento e pelas grandes áreas de inundação.

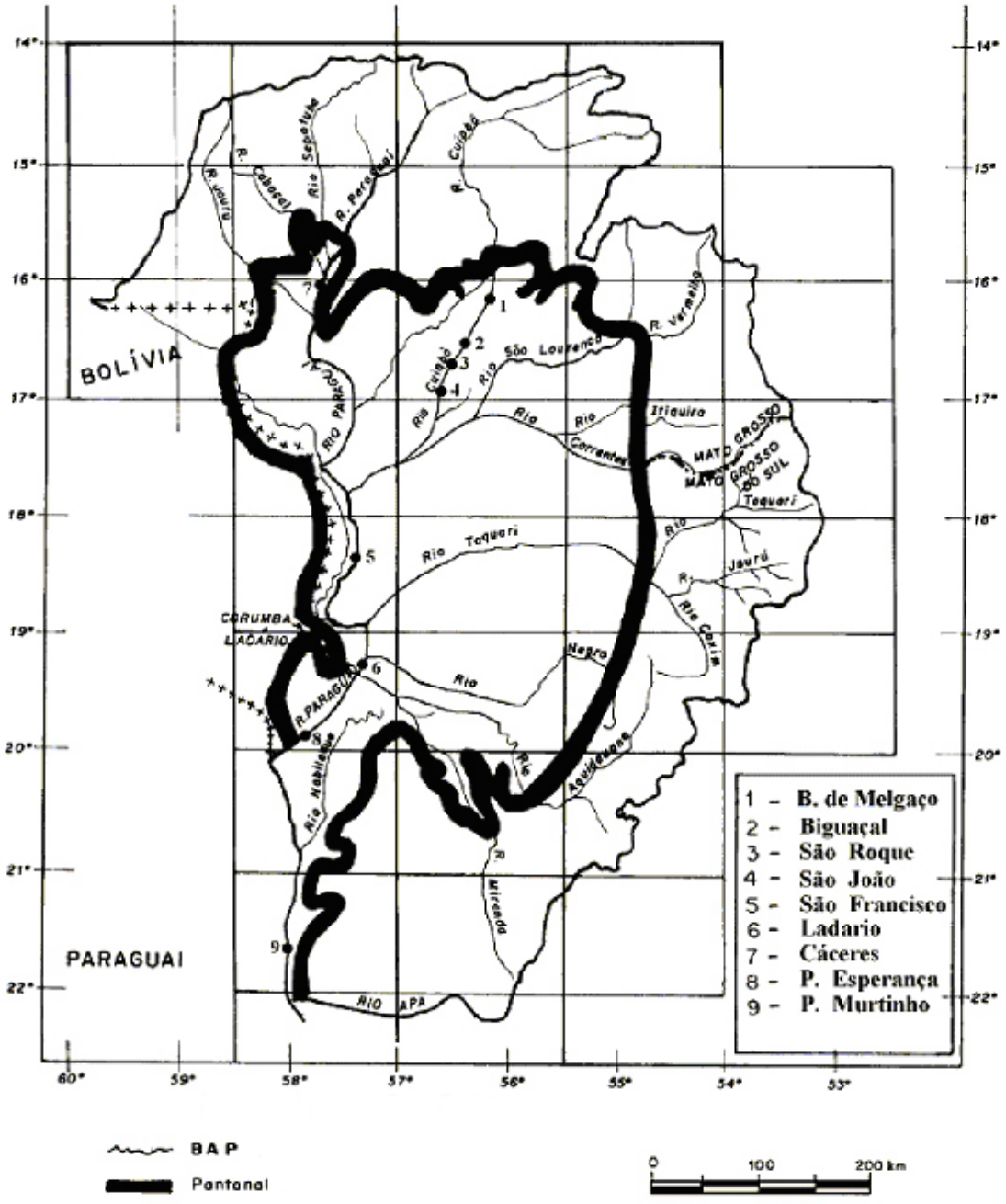

Figura 3.1. Bacia do Alto Paraguai.
Fonte: CPAP/EMBRAPA *apud* IPH (1994)

A BAP, no lado brasileiro, encontra-se dentro dos Estados do Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. Na região, como um todo, existe crescimento de atividade agropastoril que pressiona o uso do solo rural e, em conseqüência, pode produzir impactos ambientais que comprometem o meio ambiente. O Pantanal tem sido utilizado principalmente para criação de gado, enquanto que no Planalto, uma das principais atividades é o cultivo anual, com predominância da soja. Esse processo de desmatamento para cultivo anual, iniciado na década de 70, gerou áreas ambientais frágeis, devido ao aumento do escoamento superficial e à produção de sedimentos. Além disso, houve aumento da precipitação média após esse período, criando um impacto importante na estrutura morfológica dos rios do Pantanal e aumento importante do ravinamento nas sub-bacias do Planalto (BRASIL, 1997).

O solo apresenta grande fragilidade em parte importante da região, o que tem gerado grande produção de sedimentos, devido ao crescimento da atividade antrópica. O escoamento proveniente do Planalto corre diretamente para o Pantanal, dessa forma, todas as ações produzidas no Planalto podem produzir impactos diretos sobre o Pantanal e para jusante em águas internacionais de Paraguai, Bolívia e Argentina. A precipitação anual é inferior a evapotranspiração potencial, a capacidade de escoamento dos rios é pequena, inundando toda a planície, formando uma das mais importantes áreas inundáveis do mundo (TUCCI, 2002). O Pantanal funciona como um grande reservatório de regularização de vazão, que retém grande parte do volume proveniente do Planalto e regulariza a vazão. O sistema perde por evaporação, parte importante do volume proveniente de montante e precipitado na área, devido a baixa capacidade de escoamento dos rios e das lagoas que se formam (TUCCI, 2001).

No Pantanal, pequenas diferenças de cotas altimétricas refletem em grandes áreas de inundação por tratar-se de uma grande planície sedimentar (PADOVANI, 2000). Também, a presença de grandes quantidades de sedimentos favorecem o surgimento de áreas de inundação e o transporte e disseminação de substâncias, como praguicidas e metais pesados.

Os sedimentos que chegam ao curso d'água têm diversas granulometrias e sofrem um processo de transporte variado, de acordo com as condições locais e escoamento. As formas de transporte sólido são discutidas separadamente, pois o fenômeno não está suficientemente entendido para permitir uma explicação completa e inter-relacionada (CARVALHO, 1994).

Conforme medições realizadas no período de seca, em setembro e dezembro de 2002 e em período chuvoso no final do mês de janeiro de 2003, durante as incursões nos rios da Bacia do

Alto Paraguai, para diversos tipos de estudos, foram obtidas as descargas líquidas e sólidas apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Descargas líquidas e sólidas nos principais rios da Bacia do Alto Paraguai (BAP).

Rio/Local de Medição	Descarga Líquida (m^3/s)	Descarga Sólida (ton/dia)
Rio Negro/Fazenda Rio Negro *	5,42	3,87
Rio Aquidauana/Fazenda Porto Ciríaco*	50,83	484,22
Rio Miranda/Fazenda Guaicurus*	20,00	64,58
Rio Cuiabá/Fazenda São João**	246,00	2769,89
Rio São Lourenço/Fazenda São José do Borireu**	180,72	4739,83
Rio Piquiri/Fazenda São José do Piquiri**	177,07	539,74
Rio Paraguai/Bela Vista do Norte**	88,94	592,01
Canal do Tamengo/Posto da Polícia Federal**	0,00	0,00
Rio Paraguai/Ladário**	784,10	4661,83
Rio Paraguai-Mirim/Fazenda Caieira**	100,58	421,40
Rio Paraguai/Porto Murtinho**	948,67	5264,47
Rio Apa/Foz do Rio Apa**	28,10	144,10
Rio São Lourenço/São Lourenço de Fátima***	153,42	8007,05
Rio Taquari/Montante da Foz do Coxim***	317,84	22124,35
Rio Coxim/Foz do Rio Coxim***	288,82	28876,57
Rio Itiquira/Fazenda Porto Seguro***	159,54	5236,51
Rio Piquiri/Montante do Correntes***	38,68	274,00
Rio Correntes/UHE Ponte de Pedra***	139,82	1979,90

Incursões realizadas em: * setembro de 2002 (período de seca); **dezembro de 2002 (período de seca); ***janeiro de 2003 (período chuvoso).

3.2. Generalidades sobre Praguicidas

Os seres humanos estão no planeta terra por mais de 3 milhões de anos, enquanto os insetos existem há pelo menos 250 milhões de anos. Cerca 10.000 espécies, de mais de 1 milhão de espécies de insetos, estão comendo as lavouras, e destes, aproximadamente 700 espécies de insetos ao redor do mundo causam a maioria dos danos para as colheitas, no campo e em armazenamento. No começo da Segunda Guerra Mundial (1940), a seleção de inseticidas foi limitada a variados produtos como: arsênicos, óleos derivados de petróleo, nicotina, piretróides, enxofre, gás de cianeto de hidrogênio, criolite e outros. A Segunda Guerra Mundial abriu a "Era Química", com a introdução de um conceito totalmente novo de substâncias químicas, de controle de insetos - inseticidas orgânicos sintéticos, o primeiro dos quais foi o DDT (WARE, 1999).

Martins (2001), faz a distinção entre definições de praguicidas da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT e da Lei Federal nº 7.802. A Norma Técnica Brasileira - NBR 5, no

item 5.1.1, define praguicidas como sendo: “As substâncias ou misturas de substâncias de natureza química, quando destinadas a prevenir, destruir ou repelir, direta ou indiretamente, qualquer forma de agente patogênico ou da vida animal ou vegetal, que seja nocivo às plantas ou animais úteis, seus produtos e subprodutos e ao homem. Sendo considerados produtos afins, os hormônios reguladores de crescimento e produtos químicos e bioquímicos de uso veterinário”.

A Lei Federal nº 7802, de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto 98.816, no seu artigo 2º, Inciso I, define o termo agrotóxicos, da seguinte forma: “Os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, 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 (BRASIL, 1989).

A Lei Federal nº 7802, retirou da definição os produtos destinados à defesa animal e inclui entre os praguicidas, aqueles destinados a alterar a flora e fauna, mesmo em ambientes urbanos. A referida lei ampliou a denominação de praguicida para qualquer veneno que vise matar baratas, por exemplo, em uma rede de esgoto. Até os venenos usados para controle de mosquitos em saúde pública, também são praguicidas. Com a Lei nº 7802, o significado de praguicida ficou amplo, mas é o que prevalece. O termo “praguicida”, ao invés de “defensivo agrícola”, passou a ser utilizado, no Brasil, para denominar os venenos agrícolas, após uma mobilização da sociedade civil organizada. Esta definição exclui fertilizantes e químicos administrados para estimular crescimento ou modificar comportamento reprodutivo (AGROL, 2003).

Os herbicidas, por serem aplicados, em sua maioria, no solo, têm causado preocupações, acerca de contaminações de águas. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), constatou a presença de 46 diferentes pesticidas em águas subterrâneas de 26 Estados americanos. A maioria desses produtos são herbicidas e a sua origem é atribuída principalmente, a atividades agrícolas (MELO & AZEVEDO, 1997).

A formação de um curso d’água natural é influenciada por fatores climatológicos, geológicos e geográficos, destacando-se a vazão líquida do escoamento, a resistência à erosão das terras da bacia hidrográfica, as configurações geométricas do leito do rio e as propriedades e

quantidades transportadas de sedimentos. As formas e dimensões desse curso d'água, uma vez estabelecidas, permanecem constantes, exceto quando ocorrem mudanças nas variáveis citadas (WILSON JÚNIOR & ANDRADE, 2001).

A agricultura tende a aumentar a produção de sedimentos, especialmente quando a erosão não é devidamente controlada, com perda de solos e nutrientes, acarretando prejuízos econômicos e ambientais. As diferentes formas de sedimentos, bem como o manejo da área, indicam a qualidade e a quantidade desses nos canais de drenagem (MARTINS & COIADO, 2001).

O comportamento dos praguicidas no solo depende de fatores, tais como: sua estrutura química, tipo de formulação, tipo de cultura, presença de microrganismos no solo e tipo de solo (RÜEGG *et al.*, 1986).

A degradação de alguns praguicidas, principalmente os organofosforados e carbamatos, é afetada pelo pH do solo, enquanto a persistência dos praguicidas organoclorados, raras vezes é afetada por esse parâmetro. Os herbicidas apresentam amplo espectro de persistência, variando de poucas semanas para os carbamatos e ácidos alifáticos, de um ano, a um ano e meio, para certas s-triazinas. Os inseticidas organofosforados são de vida curta nos solos e são dissipados em poucas semanas (MELO & AZEVEDO, 1997).

A tabela 3.2 mostra a meia vida de praguicidas no solo e a tabela 3.3 mostra a meia vida de praguicidas na água. Meia-vida é o termo usado para indicar o tempo necessário para que se degrade metade da quantidade original do praguicida.

Tabela 3.2. Meia vida de praguicidas no solo em temperatura de 20 a 25ºC.

Praguicidas	Meia vida no solo(dias)	Praguicidas	Meia vida no solo(dias)
Aldrin	365	Dieldrin	1.000
Atrazina	173(13-402)	Dieldrin	1.000
Clordano	365	Endosulfan	60(4-200)
o,p' DDD	730-5.690	Endrin	4.300
p,p' DDD	730-5.690	Heptaclor	250
o,p' DDE	730-5.690	Heptaclor epóxido	4.7-79
p,p' DDE	730-5.690	Hexaclorobenzeno	1.000
o,p' DDT	2.390	Lindano	423(100-1.420)
p,p' DDT	110-5.480	Malation	9(0,2-25)
Diazinon	7(2.8-13)	Trifluralina	81(15-132)

Fonte: NOWELL, CAPIS & DELEANIS (1999)

Tabela 3.3. Meia-vida de praguicidas na água dependendo da faixa de pH.

Praguicidas	Meia vida na água (dias)	Faixas de pH
Aldrin	26,6	7,4-8,0
Atrazina	3,21	7,0
Clordano (Isômeros)	53,3	7,4-8,0
DDT	> 56	7,4-8,0
Diazinon	30,8-18,0	5,0-8,0
Dieldrin	> 56	7,4-8,0
Heptaclor	3,5	7,4-8,0
Lindano	> 400	7,4-8,0
Malation	26,9	9,0

Fonte: MATTHESS *et al*. (1985)

3.2.1. Classificação dos Praguicidas

Os praguicidas englobam um grande número de substâncias químicas, com diversas formas de atuação e diferentes graus de toxicidade

Atualmente, existem cerca de 1.000 princípios ativos no mundo. Só no Brasil, 400 princípios ativos com 7000 formulações diferentes, registrados e permitidos na Divisão de Defesa Sanitária do Ministério da Agricultura (SILVA, 2002b).

Cronologicamente, de acordo com o seu aparecimento e desenvolvimento, os praguicidas podem ser classificados segundo uma sucessão de gerações (ABQ, 1997):

Praguicidas de Primeira Geração

- Inorgânicos: enxofre, arsênico, fluoretos, mercúrio, chumbo, etc;
- Orgânicos vegetais: piretrinas naturais, nicotina, retenona, estricnina, etc;
- Orgânicos minerais: óleos minerais.

Praguicidas de Segunda Geração

- Orgânicos Sintéticos:
  - Clorados: BHC, DDT, BHC, heptacloro, aldrin, etc;
  - Fosforados: Malation, paration, monocrotofós, etc;
  - Carbamatos: Carbaril, carbofuram, etc;
  - Piretróides: Deltametrina, permetrina, cipermetrina, etc.

Praguicidas de Terceira Geração

- Microbianos: Fungos, bactérias e vírus;
- Feromônios sexuais: *Gossyplure, grandlure.*

Praguicidas de Quarta Geração

- Hormônios Juvenis: Diflubenzuron, metropene, etc.

Praguicidas de Quinta Geração

- Antihormônios:
  - Vegetal: Precocenos
  - Microrganismo: Lactonas (avermectin).

Entre os praguicidas acima classificados, os mais usados são os organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides.

3.2.2. Caracterização dos Praguicidas

O destino dos praguicidas no meio ambiente está diretamente relacionado com as propriedades físico-químicas dos produtos, quantidade e freqüência de uso, métodos de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente e condições meteorológicas (FRIGHETTO, 1997). Em função desses fatores, cada produto químico se comporta diferentemente no ambiente, dependendo da variação nas propriedades dos produtos e o modo como estes interagem com o meio ambiente. Neste, o destino dos praguicidas é governado por processos como a retenção, transformação e o transporte. Conhecendo a relação entre propriedades e o comportamento, pode-se predizer como o produto se comportará frente às partículas do solo e a outros componentes sólidos, sua velocidade de evaporação, a solubilidade em água e a bioacumulação.

Os termos comportamentais “persistência” e “persistente”, conceituam o período no qual um praguicida permanece inalterado, isto é, descreve a longevidade de um praguicida, quando depositado em uma superfície. A vantagem de um praguicida persistente é a não aplicação freqüente e isso é um fator importante no controle de pragas em áreas de difícil acesso. Porém, os praguicidas mais persistentes tendem a acumular-se no ambiente e eventualmente podem ser consumidos através dos alimentos e/ou da água (SILVA & FAY, 1997).

Em geral, o grupo dos inseticidas organoclorados inclui quase todos os exemplos comuns de praguicidas persistentes em águas fluviais: hexaclorobenzeno (BHC), epóxido de heptacloro, dieldrin, DDE, DDT, DDD e endrin, entre outros. A maioria dos organofosforados e carbamatos degrada completamente em oito semanas em águas fluviais, porém o paration pode persistir por dois anos em água e cinco anos em solos (HOLUM, 1977).

Além da redução do tempo de persistência de um praguicida, a habilidade do solo de desintoxicar ou ligar esses produtos ou retardar-lhes o movimento, através da adsorção, ajuda a reduzir a contaminação do ambiente. A degradação desses produtos pelos microrganismos do solo é considerada o fator principal que determina a persistência e o destino de um praguicida no solo. A adsorção é o processo pelo qual a molécula do praguicida é transferida da fase móvel (líquida ou gasosa) para a fase estacionária (sólida). A adsorção é reversível e pode seguir ambas as direções, adsorção ou dessorção. É regida pela lei geral da dispersão, segundo a qual, em determinada composição do adsorvente e do adsorvido e sob certas condições externas, como temperatura, pressão e pH, cada substância se distribui de tal forma que seu nível de concentração, em ambas as fases, permanece constante (MONTEIRO, 1997).

O solo é um sistema vivo que suporta muitas associações microbianas, tanto benéficas quanto patogênicas. Estas associações são muito sensíveis a distúrbios físicos e químicos ou mesmo a alterações no modo de cultivo, o que afeta drasticamente o equilíbrio microbiano. Apesar de sua importância, os mecanismos exatos para a adaptação microbiana às moléculas de praguicidas no solo, ainda não estão completamente elucidados (SILVA & MELO, 1997).

O desaparecimento do praguicida de um ecossistema não significa, necessariamente, que ele tenha sido degradado por microrganismos, uma vez que, a perda dos praguicidas, pode ocorrer por lixiviação, volatilização e degradação química e fotoquímica. Só recentemente tornou-se amplamente reconhecida a importância dessas transformações abióticas no destino dos praguicidas no ambiente (FAY *et al.*, 1997).

São extremamente difundidos os fenômenos de transformações químicas que ocorrem no solo. Essas reações são medidas pela água, que funciona como meio de reação, como reagente ou ambos. A hidrólise e a oxidação são fenômenos comuns nesse tipo de degradação, porém são pouco relatadas as reações de isomerização. As reações de substituição nucleofílica, outras que não a hidrólise, podem ocorrer nos reagentes dissolvidos na solução do solo ou com grupos reativos do húmus do solo. Podem ocorrer, também, dismutações e reações com radicais livres (GORING *et al.*, 1975). Entende-se por dismutação o processo químico em que

um elemento com um número de oxidação se transforma, originando compostos em que o elemento tem dois ou mais números de oxidação.

As reações fotoquímicas resultam da absorção de fótons de energia radiante pelas moléculas. A energia E de um fóton da luz visível ou ultravioleta, é dada pela equação $E=h\eta$, onde h é a constante de Planck e η a freqüência da luz. A freqüência é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda. A radiação ultravioleta tem maior freqüência do que a luz visível e é, portanto, mais energética, podendo quebrar a ligação química das moléculas que a absorvem. Portanto, as reações fotoquímicas ocorrem mesmo na ausência de catalisadores em temperaturas mais baixas do que as freqüências requeridas. Essas reações têm um papel importantíssimo na determinação da natureza e destino final das espécies químicas no ambiente (MANAHAN, 1994).

3.3. Praguicidas Organoclorados

Os organoclorados são inseticidas que contêm carbono, hidrogênio e cloro. Eles também são conhecidos através de outros nomes: hidrocarbonetos clorados, orgânicos clorados, inseticidas clorados e, clorados sintéticos. O organoclorados são principalmente de interesse histórico, em função de que só alguns sobrevivem no arsenal de hoje (WARE, 1999).

Organoclorados são compostos de cadeia cíclica, com peso molecular entre 290 e 545, bastante lipofílicos e altamente resistentes aos mecanismos de decomposição dos sistemas biológicos (LARA & BATISTA, 1996) produtos comerciais mais comuns são (aproximadamente, em ordem decrescente de toxicidade): Endrin (altamente tóxico), aldrin, DDT, heptacloro, dicofol, BHC, etc. Todos são inseticidas ou acaricidas, exceto BHC que é fungicida (TREVINO, 1999).

O DDT, primeiro inseticida clorado orgânico, foi sintetizado por Othmar Zeider em 1874, mas seu potencial não era conhecido até 1939. Ele foi largamente usado durante a primeira grande guerra para controlar doenças como malária e para o controle de insetos em geral. Em algumas partes do mundo, ainda é utilizado com esse propósito (CIÊNCIA HOJE, 1986).

Durante a década de 60 e meados da década de 70, os pesticidas mais usados eram os organoclorados, principalmente o DDT, Lindano, BHC, Heptacloro, Dieldrin, Endosulfan e Endrin (LARINI, 1999).

Segundo a ANVISA (Agência de Vigilância Sanitária, 1985), no Brasil o uso de organoclorados foi limitado pela Portaria 329 de 02/09/85 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, permitindo a utilização de aldrin somente no controle de formigas e de DDT e de 1,2,3,4,5,6-hexaciclohexano em campanhas de saúde pública.

3.3.1. Toxicidade

Toxicidade é um termo geral usado para indicar efeitos adversos produzidos por substâncias tóxicas. Estes efeitos adversos podem variar de sintomas leves como dores de cabeça ou náusea, até sintomas severos, como coma, convulsões e morte. EXTOXNET (2001b), divide toxicidade em quatro tipos, baseando-se no número de exposições a uma determinada substância tóxica e o tempo para desenvolvimento dos sintomas tóxicos. Os dois tipos freqüentemente referidos são agudos e crônicos. A toxicidade aguda, está relacionada a exposição durante um período relativamente curto de tempo, já a toxicidade crônica, está relacionada a exposição durante um período mais longo.

Outro efeitos da toxicidade são:

- Neurotoxidade: muitas desordens neurológicas e mentais que ocorrem nas intoxicações por alguns grupos de praguicidas são atribuídas à ação específica dos mesmos nas sinapses nervosas com alterações quantitativas nos níveis homeostáticos de neurotransmissores, bem como por alterações morfológicas nos componentes essenciais do sistema nervoso

- Efeitos carcinogênicos: a carcinogenese ou oncogênese é um processo anormal, não controlado, de diferenciação e proliferação celular, inicialmente localizado, mas que pode ser disseminado pelo organismo provocando a sua morte. Nos estudos epidemiológicos, onde o objetivo é estabelecer relações entre o câncer e a exposição ao toxicante (LARINI, 1999)

A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA), classifica os praguicidas em cinco tipos de potencial carcinogênico: Grupo A: Carcinogênico para humanos; Grupo B: Provável carcinogênico para humanos (grupo B1) ou (grupo B2); Grupo C: Possibilidade de carcinogenicidade para humanos; Grupo D: Não classificados; Grupo E: Não evidência de carcinogenicidade para humanos (NOWELL, 1999).

- Efeitos mutagênicos: mutação é toda alteração do material genético de uma célula que não resulta de segregação ou recombinação. O processo quando não é letal para a célula pode se propagar pelo organismo em crescimento caracterizando uma mutação somática, o transmitir-se às gerações posteriores caracterizando uma mutação germinal.
- Efeitos teratogênicos: a teratogênese representa toda alteração no desenvolvimento embrio-fetal, motivada por agentes endógenos ou exógenos. Essas anomalias podem ser classificadas em: a) malformações, representadas por alterações estruturais anatômicas conseqüentes de fatores genéticos predisponentes ou da ação de fatores exógenos (causa ambientais); b) displasias, que são alterações que ocorrem em nível de histogênese, signidicando uma desorganização tecidual (LARINI, 1999).

Mesmo quando empregados de forma correta, os praguicidas podem causar problemas de ordem ecológica ou de saúde pública, devido à possibilidade que têm de causar desequilíbrio nas cadeias alimentares, favorecendo o aparecimento de novas pragas ou o reaparecimento de outras que estavam sobre controle natural satisfatório, na forma de surtos, em razão da eliminação da entomofauna benéfica de inimigos naturais que mantinham as populações de insetos nocivos em níveis abaixo do nível de dano econômico. Outro problema são os efeitos adversos em insetos polinizadores e outros animais como os peixes. Isto ocorre porque os ventos e as enxurradas podem levar os praguicidas para grandes distâncias. Sabe-se, por exemplo, que os pingüins da Antártida apresentam resíduos de BHC e DDT, além de outros organoclorados (LARA, 1996).

3.3.2. Efeitos sobre o meio ambiente

Efeitos ecológicos adversos de contaminantes ambientais acontecem a todos os níveis de organização biológica. Os efeitos podem ser globais ou locais, temporários ou permanentes, a curto prazo (agudo) ou a longo prazo (crônico). Os efeitos mais sérios envolvem perda em produção, mudanças em crescimento, comportamento e/ou desenvolvimento, alteração da diversidade ou estrutura de comunidade, mudanças em processos de sistema (como ciclagem de nutrientes) e perdas de espécies valiosas. Efeitos ecológicos são de séria preocupação e, portanto, o controle de contaminantes e uma variedade de testes foi inventada, para ajudar na avaliação do potencial de efeitos ecológicos adversos. O desenvolvimento de uma compreensão de como podem ser usados estes testes e outras informações, para prevenir problemas ambientais causados por contaminantes, é a base para pesquisas de taxas de riscos ecológicos (EXTOXNET, 2001a).

Substâncias químicas lançadas no meio ambiente podem ter uma variedade de efeitos ecológicos adversos, variando da morte de peixes e da vida selvagem até o declínio de florestas. Os efeitos ecológicos podem ocasionar mudanças a longo ou curto prazo no funcionamento normal de um ecossistema e pode resultar em perdas econômicas, sociais, e estéticas. Estes efeitos potenciais são uma razão importante para regulamentação de praguicidas, substâncias tóxicas, e outras fontes de poluição (EXTOXNET, 2001a).

Embora sejam mais seguros para os homens do que os inseticidas usados antes da Segunda Guerra Mundial, os praguicidas organoclorados que alcançaram uma extensa popularidade nos anos 50, não eram, de modo algum, benignos. Um dos primeiros organoclorados produzidos e distribuídos amplamente foi o DDT. Nos Estados Unidos, os naturalistas expressaram sua preocupação sobre os possíveis efeitos do DDT sobre o meio ambiente em 1944, antes que fosse posto à disposição do público. Em 1958, os cientistas estavam conscientes de alguns dos problemas de persistência dos organoclorados no solo. Porém, foi somente depois de 1962, quando Rachel Carson publicou sua pesquisa sobre os efeitos ecológicos e sobre a saúde dos novos pesticidas, em seu livro “Primavera Silenciosa”, que vários cidadãos começaram seriamente a questionar o uso desses praguicidas persistentes e potencialmente perigosos (GAYNOR, 2004).

Nos anos 50, os praguicidas organoclorados eram amplamente considerados como uma maneira barata, efetiva e fácil, para matar todos os insetos, e foram utilizados largamente. Embora fosse amplamente aceito como seguro até os anos 60, atualmente ele é considerado por muitos como um agente cancerígeno. A Organização Mundial da Saúde o classifica como “possivelmente cancerígeno para os seres humanos”, e ele também tem, provavelmente, efeitos tóxicos sobre a reprodução humana. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos considera o DDT e a maioria dos outros organoclorados como prováveis agentes cancerígenos humanos. Uma das maiores preocupações quanto ao DDT e outros organoclorados – particularmente para a espécie que encabeça a cadeia alimentar – é o fato de eles se acumularem nas gorduras, incluindo a gordura corporal, o leite e os ovos. Além disso, o DDT perdura por muito tempo no ambiente. Sua meia-vida (tempo necessário para se degradar pela metade) é calculada entre 2 e 15 anos, dependendo das condições locais, e é bastante imóvel na maioria dos solos, particularmente naqueles que contêm muita matéria orgânica (GAYNOR, 2004).

Aos compostos denominados genericamente de perturbadores endócrinos ou agentes hormonalmente ativos (HAAs), atribui-se a capacidade de perturbar o sistema endócrino simulando a ação de hormônios naturais, inibindo-os ou alterando as funções regulares normais dos sistemas imunológicos, nervoso e endócrino. Adicionalmente aos efeitos danosos sobre a saúde humana, eles podem perturbar também as funções endócrinas de espécies da vida aquática e de animais silvestres, provocando, desde o desenvolvimento anormal da função tireóide em pássaros e peixes, até a diminuição da fertilidade e alterações sexuais e imunológicas em crustáceos, peixes, pássaros, répteis e mamíferos.

O DDT, os PCBs, o bisfenol A (BPA); os alquilfenóis – polietoxilatos (APE); as p-dioxina (TCDD) e o dibenzo-furano (TCDF) são exemplos de compostos sintéticos considerados como perturbadores endócrinos (CASTRO, 2002).

3.3.3. Efeitos sobre a saúde humana

A maioria dos efeitos tóxicos é reversível e não causa dano permanente, mas a recuperação completa pode levar muito tempo. Porém, algumas substâncias tóxicas causam danos irreversíveis (permanentes). Substâncias tóxicas podem afetar um órgão particular ou podem produzir toxicidade generalizada, afetando vários sistemas do organismo. EXTOXNET, 2001b diz que normalmente, o tipo de toxicidade é subdividido em categorias, baseado nos principais órgãos afetados dos sistemas. Alguns destes são listados na tabela 3.4.

Tabela 3.4. Categorias gerais de toxicidade dos praguicidas.

Categoria	Sistema afetado	Sintomas comuns
Respiratório	Nariz, traquéia, pulmões	Irritações, tosse, sufocamento, tórax apertado;
Gastrointestinal	Estômago, intestinos	Náusea, vômito, diarréia;
Renal	Rins	Dores atrás, urinar mais ou menos que habitual, dor de cabeça, vertigem;
Neurológico	Cérebro, espinha dorsal	Alteração de comportamento, depressão, coma, convulsões;
Hematológico	Sangue	Anemia (cansaço, fraqueza);
Dermatológico	Pele, olhos	Erupções cutâneas, coceira, vermelhidão, inchaço;
Reprodutivo	Ovários, testes, fetos	Infertilidade, mau formação.

Fonte: EXTOXNET (2001b)

Os possíveis efeitos tóxicos de exposição para uma substância química particular dependem de muitos fatores. Estes incluem as características da substância química e o indivíduo exposto; a rota de exposição; a dose total e o curso de tempo de exposição. Substâncias químicas, inclusive praguicidas, são distribuídas amplamente no ambiente. Um único produto

químico pode entrar no corpo por todas as três rotas de exposição: inalação, ingestão e penetração pela pele (exposição da pele). O uso de praguicida pode envolver mais de uma rota de exposição se não são tomadas precauções. Um praguicida que é pulverizado pode ser inalado durante o uso, penetrando pela pele durante a mistura e aplicação; e pode ser ingerido através dos alimentos se não for realizada a higienização das mãos ou comida antes do preparo de alimentos, ou antes das refeições (EXTOXNET, 2001c).

Uma vez que determinada substância química entrou no organismo humano, esta é freqüentemente absorvida na circulação sangüínea e pode mover-se ao longo do corpo. A quantia absorvida e a taxa de absorção dependem da substância química e da rota de exposição. Este movimento da substância pela circulação sangüínea é chamado de distribuição. Por distribuição uma substância química pode entrar em contato com todas as partes do corpo, não só o local original de entrada. Em alguns casos, tal contato, distante do local de entrada, pode conduzir a efeitos de saúde adversos. Por exemplo, ingestão do praguicida paration no estômago pode conduzir a danos aos pulmões. Em muitos casos, é removido rapidamente do corpo pela urina ou fezes. Em outras situações, pode ser armazenado em várias partes do corpo, como gordura ou ossos e permanecer por muitos anos no indivíduo (EXTOXNET, 2001c).

A tabela 3.5 apresenta a relação entre tipos de exposição por período curto e longo a praguicidas e sinais e sintomas clínicos presentes.

Tabela 3.5. Relação entre tipos de exposição a praguicidas e sintomas clínicos.

SINAIS E SINTOMAS	EXPOSIÇÃO	
	ÚNICA, POR PERÍODO CURTO	**CONTINUADA, POR LONGO PERÍODO**
SINAIS E SINTOMAS AGUDOS	Intoxicações Agudas; Cefaléias; Tontura; Náusea; Vômito; Fasciculação Muscular; Parestesias; Dificuldade respiratória; Coma; Morte, etc.	Hemorragias; Hipersensibilidade; Teratogênese e Morte Fetal.
SINAIS CLÍNICOS CRÔNICOS	Paresia e Paralisias Reversíveis; Ação Neurotóxica Retardada Irreversível, Pancitopenia.	Lesão Cerebral Irreversível; Tumores Malígnos; Atrolia Testicular; Esterelidade Masculina; Alterações Neuro-Comportamentais; Neurites periféricas; Dermatites de Cantatos; Formação de Catarata; Atrofia de Nervo-Ótico; Lesões Hepáticas, etc.

Fonte: FUNASA (2001)

Freqüentemente, uma substância que é absorvida no corpo interage com substâncias químicas particulares do corpo e é convertida em uma ou mais outras substâncias químicas. Este processo é chamado metabolismo e os produtos são chamados metabólicos. O metabolismo pode conduzir a produtos mais fáceis para o corpo excretar e assim pode proteger o corpo de possíveis efeitos adversos. Em outros casos, porém, os metabólicos podem ser mais tóxicos que a substância química original que foi absorvida. A variedade de produtos resultantes do metabolismo pode ter os mesmos possíveis destinos como a substância química original: armazenamento, excreção ou toxicidade do corpo. As propriedades particulares da substância química absorvida são bastante críticas a seu destino no corpo. Certas substâncias químicas são muito resistentes ao metabolismo e prontamente dissolvem em gordura de forma que eles tendem a ser armazenados. Dieldrin é um bom exemplo deste tipo de combinação. São metabolizadas outras substâncias químicas mais rapidamente tendo sido excretadas antes que possam causar efeitos adversos. Os praguicidas organofosforados tendem a se comportar deste modo a baixas doses (EXTOXNET, 2001c).

3.3.4. Controles sobre o Uso de Praguicidas

Nas regiões agrícolas, a maioria das pessoas compra e aplica os praguicidas segundo as informações que recebem de vizinhos, retalhistas locais ou vendedores tentando vender tanto quanto possível para ganharem mais. São poucos os agricultores que tentam comprar e utilizar segundo as recomendações fornecidas pelos agrônomos. Almeida (1984) indica que em 1983, foram examinados mais de mil trabalhadores da indústria de inseticidas no Estado de São Paulo e se detectou casos de envenenamento ligeiros, moderados e graves. Vários trabalhadores falaram de um, dois ou mesmo três acessos prévios de envenenamento, resultante da utilização errada de inseticidas.

Na América Latina, isto acontece demasiadas vezes. Na cidade de Campinas, um grupo de crianças deu entrada no hospital duas horas depois de terem comido melancia contaminada com um inseticida organofosforado altamente tóxico. Uma mulher ficou gravemente envenenada depois de lavar as roupas do marido que estavam impregnadas de endrin. Várias crianças morreram, após aplicação na cabeça de um inseticida organofosforado altamente tóxico para matar os piolhos. Muitos trabalhadores agrícolas queixam-se de dores de cabeça, tonturas e náuseas, após a aplicação de inseticidas, assim como, depois de permanecerem em áreas onde são aplicados. Entre as medidas que devem ser tomadas com urgência pelos países em desenvolvimento para impedir envenenamento grave e crônico, assim como, deterioração do ambiente pelos praguicidas, estão (ALMEIDA, 1984):

- boas práticas agrícolas e controle integral dos parasitas;
- preparação de pessoal em segurança química - incluindo formação de toxicologia clínica, profissional, analítica, experimental, preventiva e reguladora;
- avaliação dos riscos;
- programas de vigilância toxicológica;
- estatísticas de confiança sobre a mortalidade e morbidade relacionadas com envenenamento por praguicidas;
- análises de controle de resíduos de praguicidas em amostras de alimentos, no meio ambiente e em amostras biológicas humanas;
- utilização restrita de praguicidas altamente tóxicos e resistentes;
- cursos a vários níveis sobre a utilização segura de praguicidas;
- operários especializados, treinados periodicamente, e responsáveis pela aquisição e utilização segura de praguicidas;
- aplicação da legislação;
- esforços intensos para reduzir o analfabetismo entre os trabalhadores rurais;
- constituição de um Comissão Nacional interdisciplinar sobre praguicidas, atuando como órgão consultivo junto dos Ministérios da Saúde, Agricultura, Trabalho e Meio Ambiente.

3.3.5. Contrabando e uso irregular de Praguicidas

A utilização irregular de praguicidas é prática corriqueira. As principais infrações cometidas são: embalagens de praguicidas com gasolina, aplicação sem receita agronômica e sem comunicação aos órgãos fiscalizadores, além da falta de acompanhamento de técnico responsável. Também a atuação de revendedoras sem registro, agrava a situação. No Estado de Mato Grosso, constatou-se que, em 2002, 144 empresas revendedoras de praguicidas comercializavam sem registro e apenas 126 estavam regularizadas (CARVALHO, 2002).

No Estado de Mato Grosso do Sul, o uso de praguicidas contrabandeados de origem desconhecida (do Paraguai) tem sido uma alternativa para muitos produtores rurais da região de Dourados, por causa da suposta maior eficiência e pelo preço em comparação ao produto brasileiro. Um dos mais conhecidos é o *Regent*, um poderoso inseticida chinês usado, principalmente, para o controle de cupins e formigas que infestam pastagens e de pragas nas lavouras (FARIA, 2002).

O Sindicato das Indústrias de Defensivos Agrícolas – Sindag, procura conscientizar os agricultores mostrando que o barato sai caro, pois o agricultor que comprar, aplicar ou revender praguicidas proibidos no Brasil pode tanto perder sua lavoura, por mau funcionamento desses produtos, como também sofrer penalidades de ordem judicial (FARIA, 2002).

Produtos ilegais e falsificados são comercializados, também, através da falsificação de documentos, supostamente emitidos pela Receita Federal. Os valores dos produtos são adulterados, sendo um produto, cujo valor de mercado de meio quilo chega a R$950,00, pode ser encontrado, ilegalmente, por R$350,00 o quilo (OLIVEIRA, 2002).

A Lei 7.802 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 praguicidas, seus componentes e afins, e dá outras providências (BRASIL, 1989).

3.4. Resolução CONAMA N.º 20, PORTARIA 518, CECA 003 e Resolução CONAMA N.º 344

O Ministério da Saúde estabelece os procedimentos e as responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, através da PORTARIA 518, de 25 de março de 2004 (BRASIL, 2004).

No Brasil, o antigo Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, através da resolução nº 20 de 18/06/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabeleceu uma classificação para as águas do território nacional em doces (salinidade inferior a 0,5%), salobras (salinidade entre 0,5% e 30,0%) e salinas (salinidade superior a 30,0%), e para cada uma delas, classes conforme seu uso preponderante. Para as águas doces existem cinco classes, duas para as salinas e duas para as salobras. Para cada classe

estabelecem-se níveis de qualidade a serem mantidos e/ou alcançados em um corpo d'água (BRASIL, 1986).

Para as águas doces, que são de interesse do presente trabalho, a Resolução estabelece um sistema de classes de qualidade baseadas nos usos preponderantes que devem possuir. As classes são: Classe especial, Classe 1, Classe 2, Classe 3 e Classe 4.

Para cada uma das cinco classes de água doce, foram estabelecidos limites de concentração de substâncias, que podem ser encontrados nos corpos d'água. Sendo estabelecido os padrões de qualidade para corpos d'água, o enquadramento passa a ser um importante instrumento para o controle da poluição e para o monitoramento da qualidade da água.

O Conselho Estadual de Controle Ambiental de Mato Grosso do Sul, dispõe sobre a preservação das águas das bacias hidrográficas do Estado, através da DELIBERAÇÃO CECA/MS Nº 003, de 20 de junho de 1997 (MATO GROSSO DO SUL, 1997).

O Conselho Estadual de Controle Ambiental-MS, dispõe sobre praguicidas utilizando-se de limites constantes na RESOLUÇÃO CONAMA nº 20. Estão na tabela 3.6 os limites máximos permitidos para os corpos d'água da classe 2 (CONAMA nº 20) e para o padrão de potabilidade (PORTARIA 518), para os praguicidas pesquisados neste trabalho.

Tabela 3.6. Valores máximos permitidos de praguicidas em águas, pela legislação brasileira.

PRAGUICIDAS	CONAMA N.º 20 VMP ($\mu g.L^{-1}$)	PORTARIA 518 VMP ($\mu g.L^{-1}$)
2,4 D	20	30
Alaclor	-	20
Aldrin	0,03	0.03
Dieldrin	0,03	
Atrazina	-	2
Clordano (Isomeros)	0,3	0,2
DDT (Isomeros)	1,0	2
Endosulfan	150	20
Endrin	0,02	0,6
Heptacloro epóxido	0,1	0,03
Heptacloro	0,1	
Hexaclorobenzeno	-	1
Lindano	3	2
Malation	100	-
Metolacloro	-	10
Molinato	-	6
Simazina	-	2
Trifluralina	-	20

Fonte: BRASIL (1986)

A legislação atua também no caso de sedimentos, sendo o mesmo referenciado em níveis de concentração de metais pesados e arsênio, praguicidas organoclorados, bifenilas policloradas (PCB) e hidrocarbonetos policiclicos aromáticos (PAH). No caso de atividade de dragagem, o Ministério do Meio Ambiente, através do Conselho Nacional do Meio Ambiente – em sua Resolução N.º 344 de 25 de março de 2004, estabelece as diretrizes gerais e procedimentos mínimos para avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais. Em sua segunda etapa - caracterização química, classifica o material a ser dragado, no caso de água doce, em dois níveis, quanto a concentração encontrada de praguicidas organoclorados, conforme indica a tabela 3.7.

Tabela 3.7. Níveis de classificação do material a ser dragado para praguicidas organoclorados, conforme Resolução CONAMA 344.

Praguicidas organoclorados	NÍVEIS DE CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL A SER DRAGADO ($\mu g.kg^{-1}$ em unidade de material seco)	
	ÁGUA DOCE	
	NÍVEL 1	NÍVEL 2
BHC (Alfa BHC)	-	-
BHC (Beta BHC)	-	-
BHC (Delta BHC)	-	-
BHC (Gama BHC/Lindano)	0,94	1,38
Clordano (Alfa)	-	-
Clordano (Gama)	-	-
DDD	3,54	8,51
DDE	1,42	6,75
DDT	1,19	4,77
Dieldrin	2,85	6,67
Endrin	2,67	62,4

Nível 1: limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.
Nível 2: limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota.

Estudos realizados por Ribeiro (2002), na remoção de compostos orgânicos tipo e subprodutos da oxidação, utilizando membranas de ultra e nanofiltração em águas contaminadas necessitam de pré-tratamentos para rejeitar, com segurança, uma qualidade de água para atender ao padrão de potabilidade para consumo humano nacional (Portaria 518).

3.5. Pesticidas na Bacia do Alto Paraguai

Na BAP, o problema com praguicidas requer atenção. Como exemplo, a expansão da agropecuária na Bacia do Alto Taquari (BAT), cuja superfície é de aproximadamente 29 mil km², intensificada a partir da década de 1970, passou a constituir uma séria ameaça para os ecossistemas do Pantanal, devido a elevada carga de praguicidas utilizados, colocando em risco as cadeias alimentares. Dos organismos que podem ser contaminados, os peixes, além de constituírem fonte de proteína, representam um recurso natural de elevada importância ambiental e econômico-social para a Bacia do Rio Taquari (VIEIRA *et al.*, 1998).

Em recente pesquisa, concluiu-se que o Pantanal tem, realmente, um grande potencial de praguicidas, visto sua presença e concentração, no início da área de inundação, embora mais dados devem ser coletados (OLIVEIRA , 2004).

VIEIRA & GALDINO (2002), constataram que na Bacia do Alto Taquari, o cultivo de soja é o que mais oferece risco de contaminação no Pantanal Sul-Matogrossense. OLIVEIRA & DORES (1998) encontraram os organoclorados (DDE, Lindano, Heptacloro e Aldrin) em 100% de amostras de leite materno, em Cuiabá/MT, e em 65,5% das amostras os níveis de DDT total foram superiores ao Limite de Resíduo Estranho (LRE) recomendado pela OMS, para leite de vaca. Esses resultados apontam a utilização desses praguicidas na área rural de Mato Grosso (OLIVEIRA & DORES, 1998), embora proibidos no Brasil. RIEDER *et al.* (1995) constataram crescimento no número de cotonicultores (175%) e na área cultivada de algodão (197,66%), da safra de 1992 para 1994 nas bordas do Pantanal. Detectaram também a utilização de 2 (dois) biocidas organo-sintéticos clorados e de 61,5% da classe toxicológica I e 38,5% à II, além de pesticidas proibidos pela legislação. A classificação toxicológica I, se refere a praguicidas extremamente tóxicos e a classe II, como altamente tóxica.(LARINI, 1999)

O relatório do PCBAP (MARQUES & CYBIS, 1997) mostrou a relação entre qualidade de sedimentos de rios da BAP e grupos de princípios ativos usados na agricultura (clorpirifós, ciclodienos e triazinas). As triazinas incluem herbicidas organoclorados. Os ciclodienos compreendem inseticidas organoclorados muito conhecidos (aldrin, clordane, dieldrin, endosulfan, endrin, heptaclor, etc). Desses princípios ativos, dois grupos caracterizam-se pela persistência no solo e toxicidade de média ou pequena monta. O terceiro grupo detectado foi o clorpirifós, que incluem inseticidas (metil paration, azinfós, etc), herbicidas, fungicidas e desfolhantes (picloran, brophos, etc), todos organofosforados. Esses princípios ativos são pouco persistentes no ambiente e de alta toxicidade. Os maiores valores de triazinas (115,55 µg/kg) e de ciclodienos (6,22 µg/kg de sedimento), foram detectados no rio São Lourenço. Valores próximos foram encontrados nos rios Negro e Taquari. O rio Negro apresentou os maiores níveis de clorpirifós (77,4 e 67,37 µg/kg de sedimento). Porém as concentrações de clorpirifós foram elevadas em toda a extensão desses rios. (MARQUES & CYBIS, 1997).

VIEIRA *et al* (1998), avaliaram a quantidade utilizada de praguicidas (fungicida, herbicida e inseticida) na agropecuária dos municípios da BAT de 1988 a 1996. Os pesquisadores verificaram que São Gabriel D'Oeste-MS, continua sendo o município da BAT que mais está utilizando pesticidas.

A tabela 3.8 mostra a quantidade e o tipo de praguicida utilizado no município de São Gabriel D'Oeste de 1988 a 1996.

Tabela 3.8. Tipo de praguicida utilizado no município de São Gabriel D'Oeste no período de 1988 a 1996, discriminado por cultura.

	Tipo de Praguicida							
	Fungicida		Herbicida		Inseticida		Total	
Cultura	kg	L	Kg	L	kg	L	kg	L
Algodão	-	-	-	-	-	229	-	229
Arroz	283	1800	-	3.050	15	1.250	298	6.100
Aveia	-	-	1	-	-	1.335	1	1.335
Banana	-	-	-	-	-	453	-	453
Café	-	-	-	-	375	-	375	-
Citros	30	1	-	7	60	12	90	20
Cucurbitacea	-	-	-	20	8	6	8	26
Eucalipto	-	-	-	67	-	-	-	67
Feijão	29	170	-	2.358	1	2.895	30	5.423
Hortaliças	-	-	-	-	25	10	25	10
Melancia	16	-	-	-	-	-	16	-
Milho	1	116	-	-	300	-	1	416
Nectarina	-	-	-	-	300	-	-	300
Pastagem	-	3	29	1.123	540	29	569	1.155
Soja	19.905	522	4.781	389.718	1.400	91.363	26.086	481.603
Trigo	10	807		3.580	85	4.586	95	8.973
Uso Geral	40			32	50	17	90	49
Total	20314	3419	4811	400.556	2.559	102.185	27.684	506.159

Fonte: VIEIRA *et al.* (1998)

Segundo VIEIRA *et al.* (1998) os principais grupos químicos de fungicidas utilizados em São Gabriel D´Oeste-MS, no período de 1988 a 1996, foram: ditiocarbamato (6.963 kg), triazóis (899 kg); ftalamida (498 kg) e benzimidazol (444 kg). Entre os grupos químicos mais usados dos herbicidas, as dinitroanilinas, base da trifuralina, se destacaram (231.795 L), seguida das imidazolinonas (57.749 L) e difenilester (32.911 L). Os inseticidas mais usados foram os organofosforados (65.203 L), carbamatos (21.842 L) e piretróides (10.722 L). A trifuralina é o herbicida de pré-emergência mais utilizado na cultura da soja em São Gabriel D'Oeste-MS. Quando aplicada em dose superior à recomendada, seus resíduos fitotóxicos podem permanecer no solo por um período de 4 anos. A trifuralina apresenta toxidade para algas, mesmo quando há incorporação ocasional nos sistemas aquáticos, e quando ocorre entrada contínua é tóxica para as algas e para os peixes.

Apesar da legislação brasileira proibir a utilização de alguns princípios ativos de organoclorados, VIEIRA *et al.* (1998) constataram o uso de formicidas (198 kg) e em herbicidas (130 L) no município de São Gabriel D'Oeste-MS. Quantidades bem mais elevadas de organoclorados, não permitidos por lei, podem estar sendo utilizados clandestinamente,

devido às facilidades de entrada através da Bolívia e do Paraguai. Há evidências de mortalidade de peixes associada à contaminação por resíduos de praguicidas na Bacia do Rio Taquari. Em dezembro de 1982, houve uma grande mortalidade de peixes no Rio Coxim-afluente do Rio Taquari, devido a trifuralina e uma mistura de toxafeno e monocrotofós. Este fato evidencia claramente que há risco de contaminação do Pantanal por resíduos de praguicidas utilizados na agropecuária da BAT. Há também o potencial de contaminação em níveis subletais. Essas concentrações podem ter maior efeito deletério para a sobrevivência dos peixes do que as concentrações letais, pois podem alterar o comportamento (relação: predador x presa), hábitos alimentares, sucesso reprodutivo e o metabolismo geral dos peixes.

A tabela 3.9 apresenta os praguicidas utilizados na agropecuária da Bacia do Alto Taquari.

Tabela 3.9. Quantidade utilizada de praguicidas na agropecuária dos municípios da BAT de 1988 a 1996.

	Tipo de Praguicida					
Municípios BAT	Fungicida		Herbicida		Inseticida	
	kg	L	kg	L	kg	L
Alcinópolis	-	-	-	33	112	6
Camapuã	1.000	150	3.537	97.060	5.708	20.474
Costa Rica	6.309	1.239	2.699	353.161	1.419	148.862
Coxim	452	53	2.199	71.349	899	11.427
Pedro Gomes	516	-	199	81.155	414	18.100
Rio Verde	339	15	245	19.367	364	3.722
Sonora	4.921	585	37.010	150.052	455	88.545
S. G. D'Oeste	20.314	3.419	4.811	400.556	2.559	102.185
Total	33.851	5.461	50.700	1.172.733	11.930	393.321

Fonte: VIEIRA *et al.* (1998)

3.6. Extração com Fluido Supercrítico

A observação experimental do aumento da solubilidade de substâncias químicas com o aumento simultâneo da pressão e da temperatura, feita por Hannay e Hogard, em 1879, conduziu a um importante avanço científico e tecnológico - o uso de fluidos supercríticos. Apesar de bem conhecidos, a partir dos experimentos realizados por Büchner em 1906, até o início da década de 80, o uso de fluidos supercríticos era ainda muito tímido. Uma das principais razões dessa limitação deveu-se às dificuldades em se operar, com segurança, temperaturas e pressões elevadas (às vezes, superior a 1000atm) (LANÇAS, 2003).

Considere o comportamento de um líquido quando aquecido em um recipiente fechado à temperaturas sucessivamente mais altas. O experimento consiste em um tubo selado, no qual se faz vácuo, suficientemente forte para suportar a pressão a ser desenvolvida, e este tubo

contém uma quantidade adequada de líquido. O tubo não contém outro gás a não ser o vapor do líquido. Quando a temperatura aumenta, a densidade do líquido diminui. Ao mesmo tempo, cada vez mais líquido é convertido em vapor e a pressão de vapor e sua densidade aumentam. Finalmente, uma temperatura é atingida, na qual a densidade do vapor e a densidade do líquido se igualam, isto é, as duas fases se tornam idênticas e a linha visível de separação desaparece. Este ponto é a temperatura crítica da substância e a pressão exercida por uma substância na temperatura crítica é chamada de pressão crítica. O ponto crítico corresponde à temperatura e à pressão onde coexistem as duas fases (vapor-líquido). Um novo aquecimento resultaria em um fluido homogêneo, chamado de supercrítico (QUAGLIANO & VALLARINO, 1979).

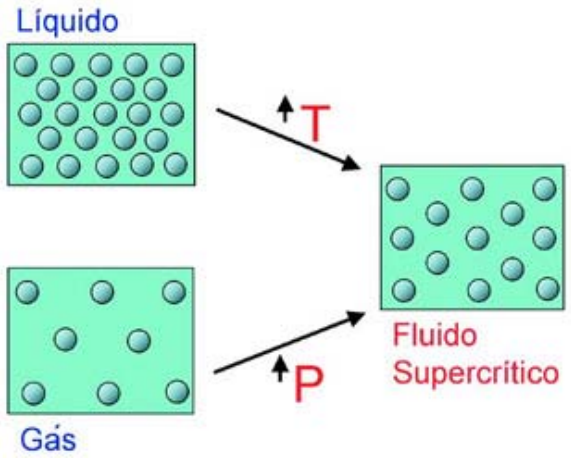

Figura 3.2. Estado físico dos solventes empregados em técnicas de extração.
Fonte: LANÇAS (2003)

Um fluido supercrítico pode ser definido por um diagrama de fases: Pressão x Temperatura, conforme a figura 3.3, o qual mostra o comportamento de uma substância pura relacionado às variações de pressão e temperatura.

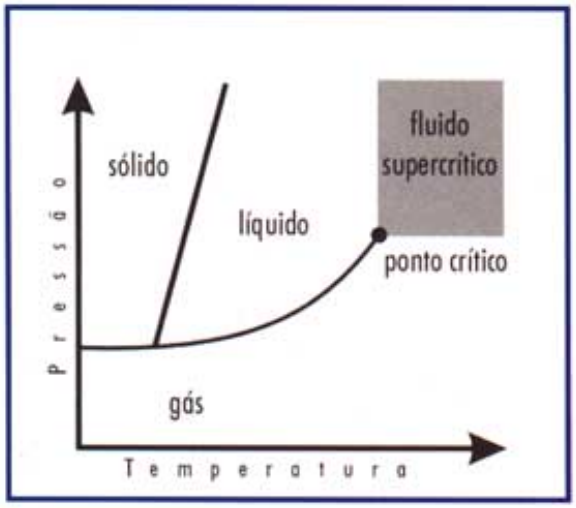

Figura 3.3. Diagrama de fases hipotético de uma substância pura.
Fonte: ROOP *et al.* (1989).

A região supercrítica do diagrama de fases pressão x temperatura está acima do ponto crítico, na qual a substância não se comporta como um gás ou como um líquido, mas, no entanto, possui as propriedades de ambos. Acima da temperatura crítica, o fluido não pode ser liqüefeito pela pressão, nem passar para o estado gasoso com o aumento da temperatura, acima da pressão e acima da pressão crítica, o fluido não pode passar para o estado gasoso com o aumento da temperatura (ROOP *et al*.,1989

3.7. Cromatografia

A cromatografia é uma técnica da química analítica utilizada para a separação de misturas e substâncias. É um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária, enquanto a outra se move através dela. De maneira mais completa, a técnica baseia-se no princípio da adsorção seletiva. A técnica foi descoberta em 1906, pelo botânico italiano naturalizado russo Mikahail Tswett, mas não foi largamente utilizada até os anos 30 (SILVA, 2002).

A cromatografia em coluna usa, atualmente, uma grande variedade de adsorventes sólidos, incluindo sílica, alumina e sílica gel. Os líquidos também podem ser adsorvidos por estes sólidos e assim atuarem como adsorventes – em um processo chamado de cromatografia de partição – que permite aos químicos construir colunas com propriedades muito diferentes para utilizações particulares. Segundo Silva (2002), as técnicas cromatográficas são essenciais para a separação de substâncias puras de misturas complexas e são amplamente utilizadas nas análises de alimentos, drogas, sangue, produtos derivados de petróleo e produtos de fissão nuclear.

3.7.1. Cromatografia Gasosa

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (FE) (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A FE pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme e um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução). Na cromatografia gás-líquido

(CGL), os dois fatores que governam a separação dos constituintes de uma amostra são (SILVA, 2002):

- **solubilidade na FE:** quanto maior a solubilidade de um constituinte na FE, mais lentamente ele caminha pela coluna;

- **volatilidade:** quanto mais volátil a substância (ou, em outros termos, quanto maior a pressão de vapor), maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminha pelo sistema.

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector. Este é um dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluido. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional a sua massa, o que possibilita a análise quantitativa. É uma técnica com um poder de resolução excelente, com uma sensibilidade bastante acentuada. Como inconveniente, se a substância não for volátil e termicamente estável, há a necessidade de se formar um derivado com estas características, o que nem sempre é possível. Na maioria das vezes são necessárias várias etapas de preparação da amostra, antes que ela possa ser analisada, para que não haja interferências durante a análise e contaminação da coluna (COLLINS, 1994).

Segundo SILVA (2002), as características fundamentais de um sistema de CG são:

- **retenção na CG:** o parâmetro de retenção é o tempo de retenção, *tr*. Ele é definido com o tempo transcorrido entre a injeção da amostra e o máximo do pico cromatrográfico. Porém, mesmo que a substância não interagisse de forma alguma com a FE, o seu tempo de retenção não seria nulo, pois transcorreria algum tempo entre a sua injeção e sua passagem pelo detector. Este tempo corresponde ao tempo que o gás de arraste demora em percorrer a coluna e é denominado tempo de retenção do composto não retido ou tempo morto, *tm*. O parâmetro que realmente reflete as características físico-químicas de retenção de um determinado composto é o tempo de retenção descontado do tempo morto, chamado de tempo de retenção ajustado;

- **seletividade:** capacidade de um sistema diferenciar dois compostos, sendo uma característica que, na CG, é mais associada a coluna cromatográfica;

- **eficiência na CG:** a eficiência é expressa pelo número de pratos teóricos, que é calculado usando-se o tempo de retenção (*tr*) e a largura do pico cromatográfico – no caso, a largura de base;

- **resolução na CG:** a resolução entre duas substâncias é a razão entre a diferença das distâncias de migração e a medida das larguras das bandas.

3.8. Espectrometria de Massa

A espectrometria de massa (MS) utiliza o movimento de íons em campos elétricos e magnéticos para classificá-los de acordo com sua relação massa-carga. É uma técnica analítica por meio da qual as substâncias químicas se identificam, separando os íons gasosos em campos elétricos e magnéticos, sob o princípio que os íons podem ser desviados a campos elétricos e magnéticos. O dispositivo que realiza esta operação e utiliza meios elétricos para detectar os íons classificados é conhecido como espectrômetro de massas (AGA, 2004).

Este tipo de análise tem como princípio a fragmentação e ionização da amostra em um padrão característico da espécie química. Se a amostra a se analisar apresentar pressão de vapor apreciável, ela é introduzida no instrumento por difusão, através de um escape. Se não for volátil, terá que ser vaporizada. O monitoramento é feito através do SIM – Monitoramento do Íon Selecionado (*Single Ion Monitoring*). Seleciona-se um fragmento resultante da fragmentação da espécie de interesse. Gera-se o cromatograma, plotando-se o número de íons detectados com a massa desse fragmento, em função do tempo (SILVA, 2002).

O espectrômetro de massas é dotado de um sistema de biblioteca de dados, que armazena dezenas de milhares de espectros de massa, conforme o programa (*software*) existente no equipamento. Isto permite uma comparação do espectro para o composto de interesse com aquele da biblioteca. Além do espectro de massas dos padrões existentes no banco de dados, o sistema oferece um índice de similaridade entre os 10 compostos, cujos espectros de massa melhor se relacionam com aqueles do composto em estudo. Uma das principais vantagens do CG/MS é fornecer informações estruturais a respeito dos compostos eluídos na coluna, o que possibilita a identificação com alto grau de confiabilidade da maioria dos compostos de interesse na cromatografia gasosa (COLLINS, 1994).

4. METODOLOGIA

O estudo das águas e sedimentos da Bacia Hidrográfica do Alto Paraguai, foi dividido em três etapas de trabalho: coleta, extração e análise

A seguir são descritas as metodologias utilizadas na pesquisa.

4.1. Coleta das amostras de água dos rios da Bacia do Alto Paraguai (BAP).

Para realizar a coleta das amostras, houve a necessidade de estudos, planejamento, organização e desenvolvimento de um trabalho meticuloso.

Foram coletadas amostras de água e de sedimentos em vários rios, durante duas estações diferentes que predominam no pantanal, a seca e a chuvosa.

Para tanto é necessário salientar que a coleta das amostras é muito importante, assim como a extração e a análise, partes de um todo, que merecem atenção total para não desencadear erros progressivos.

As bases para as coletas das amostras de água tomaram como referência o Standard Methods, 20th ed. (APHA, AWWA; WPCF, 1998) e o Guia de Coleta e Preservação de Água (AGUDO, 1987).

Todas as amostras coletadas foram referenciadas, com código que leva o número da rota (R1, R2, R3) e o número do ponto de coleta, além da indicação de composta (C) ou pontual (P), no caso das amostras de água. Todos os pontos de coleta foram georeferenciados com auxílio de GPS marca Brunton, indicando a latitude e a longitude do local.

Na tabela 4.1, estão relacionados os rios visitados com a localização dos pontos de amostragem, durante as três incursões realizadas.

Tabela 4.1. Locais de coleta de dados visitados.

PONTOS	RIO	LOCAL	COORDENADAS	
R1P01P/C	Rio Negro	Fazenda Rio Negro	19^{o}34'53,5" S	56^{o}15'7,1" W
R1P02P/C	Rio Aquidauana	Fazenda Porto Ciríaco	19 ^{o}41'49,1" S	56 ^{o}16'49,2" W
R1P03P/C	Rio Miranda	Fazenda Guaicurus	19 ^{o}55'57,5" S	56 ^{o}47'37,1" W
R2P01P/C	Rio Cuiabá	Faz. São João	16^{o}56'14,0" S	56^{o}37'37,8" W
R2P02P/C	Rio São Lourenço	Faz. São José do Borireu	16^{o}55'28,5" S	56^{o}13'35,7" W
R2P03P	Rio Cuiabá	Montante da foz do Rio Piquiri	17^{o}18'13,0" S	56^{o}43'06,0" W
R2P04P/C	Rio Piquiri	Faz. São José do Piquiri	17^{o}17'52,8" S	56^{o}29'58,2" W
R2P05P	Rio Cuiabá	Faz. Porto Alegre	17^{o}27'57,0" S	56^{o}51'00,2" W
R2P06P	Rio Cuiabá	PNPM - Posto do IBAMA	17^{o}51'46,5" S	57^{o}26'45,8" W

PONTOS	RIO	LOCAL	COORDENADAS	
R2P07P/C	Rio Paraguai	Bela Vista do Norte	17°38’31,8” S	57°41’15,8” W
R2P08P	Rio Paraguai	Porto José Dias	17°51'21,0” S	57°31'52,8” W
R2P09P	Rio Paraguai	Amolar	18°02'43,5” S	57°29'14,0” W
R2P010P	Rio Paraguai	Porto Sucuri	18°23'35,5” S	57°23'18,7” W
R2P011P	Rio Paraguai	Barranqueira	18°58'42,5” S	57°38'09,8” W
R2P12P/C	Canal do Tamengo	Polícia Florestal	19°00'36,4” S	57°41'05,5” W
R2P13P/C	Rio Paraguai	Ladário	19°00'01,8” S	57°35'53,0” W
R2P14P/C	Rio Paraguai-Mirim	Faz. Caieira	18°52'25,2” S	57°26'15,0” W
R2P15P	Rio Abobral	Foz	19°14'36,0” S	57°13'07,0” W
R2P16P	Rio Paraguai	Montante da Foz do Abobral	19°14'46,4” S	57°13'39,0” W
R2P17P	Rio Miranda	Foz	19°25'56,4” S	57°19'27,1” W
R2P18P	Rio Piriquitos	Foz	19°25'06,6” S	57°22'42,1” W
R2P19P	Rio Paraguai	Porto Esperança	19°36'29,0” S	57°27'13,0” W
R2P20P	Rio Paraguai	Forte Coimbra	19°55'18,3” S	57°47'22,1” W
R2P21P	Rio Paraguai	Montante do Rio Negro (Paraguai)	20°09'48,0” S	58°09'26,0” W
R2P22P	Rio Negro (Paraguai)	Foz do Rio Negro (Paraguai)	20°07'23,7” S	58°08'16,3” W
R2P23P	Rio Branco	Foz do Rio Branco	20°59'39,8” S	57°49'09,5” W
R2P24P	Rio Paraguai	Barranco Branco	21°05'43,0” S	57°52'04,0” W
R2P25P	Rio Paraguai	Fecho dos Morros	21°27'09,1” S	57°55'35,5” W
R2P26P	Rio Paraguai	Montante de Porto Murtinho	21°40'02,0” S	57°55'01,2” W
R2P27P/C	Rio Paraguai	Porto Murtinho	21°42'06,6” S	57°53'34,4” W
R2P28P	Rio Paraguai	Mont. Rio Apa	22°05'13,3” S	57°59'26,4” W
R2P29P/C	Rio Apa	Foz do Rio Apa	22°05'03,9” S	57°57'49,7” W
R3P01P/C	Rio São Lourenço	São Lourenço de Fátima	16°18'38,9” S	54°55'22,2” W
R3P02P	Vermelho	Montante do Rio São Lourenço	16°28'03,6” S	54°58'01,3” W
R3P03P	Rio São Lourenço	Jusante da Foz do Rio Vermelho	16°30'05,0" S	54°59'57,0" W
R3P04P	Rio São Lourenço	Montante da Foz do Rio Vermelho	16°27'39,0" S	54°58'19,0" W
R3P05P/C	Rio Taquari	Montante da Foz do Coxim	18°31'35,4” S	54°43'59,0” W
R3P06P	Rio Taquari	Barranco Vermelho	18°25’23,7” S	54°51’0,1” W
R3P07P	Rio Taquari	Chiboca	18°25’46,7” S	54°56’31,8” W
R3P08P	Rio Taquari	Barranqueira	18°19’18,7” S	55°02’32,6” W
R3P09P/C	Rio Coxim	Foz do Coxim	18°32'12,7” S	54°44'25,7” W
R3P10P/C	Rio Itiquira	Faz. Porto Seguro	17°14'01,8” S	54°50'38,7” W
R3P11P/C	Rio Piquiri	Montante do Correntes	17°39'59,0” S	55°08'32,8” W
R3P12P/C	Rio Correntes	UHE Ponte de Pedra	17°36'34,8” S	54°55'36,7” W
R3P13P	Rio Piquiri	Jusante da confluência com o Correntes	17°38’33,9” S	55°09’14,5” W
R3P14P	Rio Correntes	Montante da confluência do Piquiri	17°39’08,2” S	55°07’41,4” W
R3P15P	Córrego Gaúcho	Montante da confluência do Correntes	17°38’09,2” S	55°00’39,6” W
R3P16P	Rio Correntes	Montante da confluência do Gaúcho	17°37’48,0” S	55°00’59,1” W

A figura 4.1 apresenta o mapa da Bacia do Alto Paraguai, indicando os rios, países e referenciando os pontos de coleta de amostras visitados.

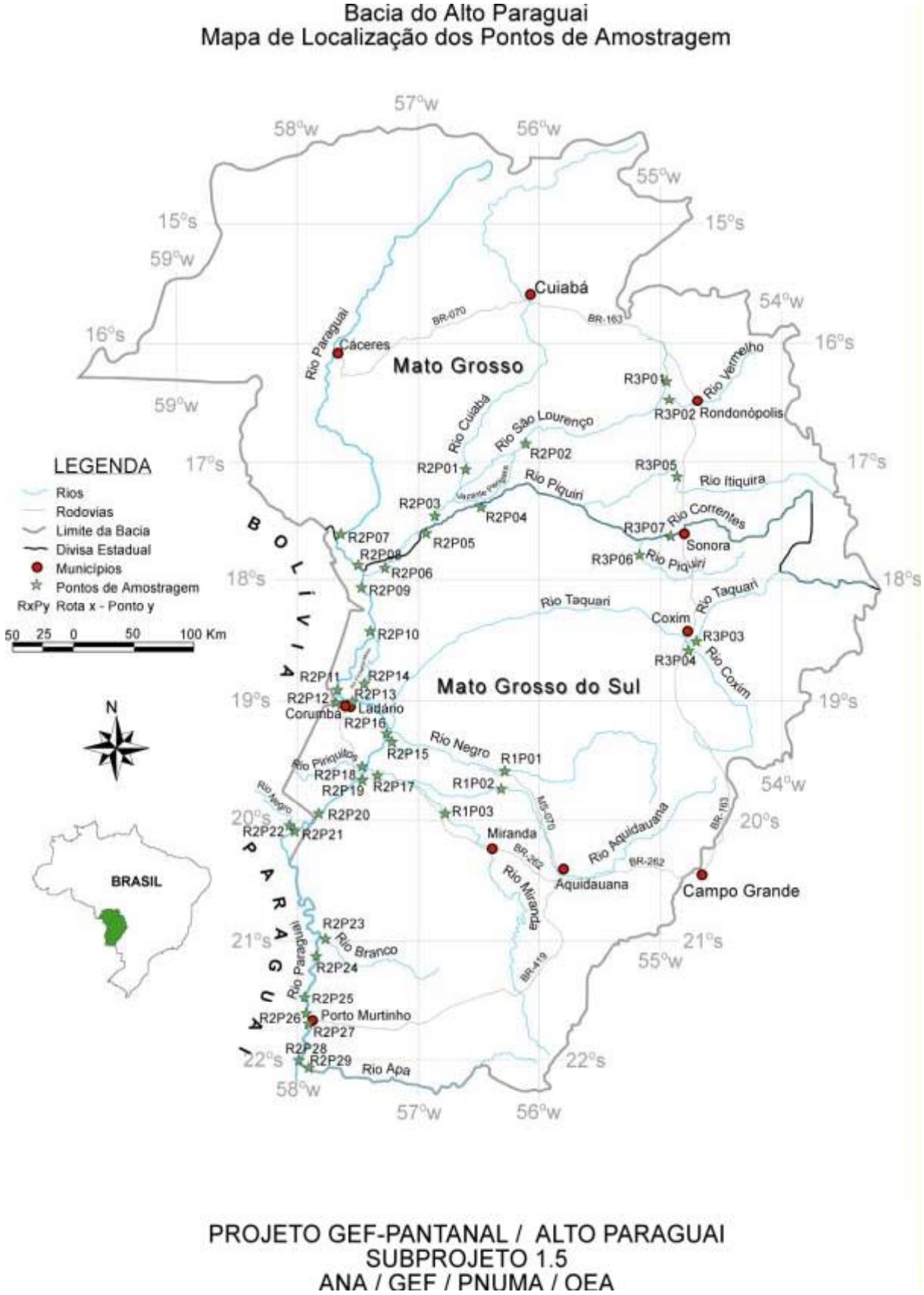

Figura 4.1. Localização dos pontos de coleta de amostras, na Bacia do Alto Paraguai.

As coletas foram realizadas em três épocas do ano denominadas de rotas. A rota 1, realizada em setembro de 2002, em período de seca, contemplou os rios Aquidauana, Miranda e Negro, possibilitando o transporte por via terrestre, até próximo dos rios. A rota 2, foi realizada embarcada, devido a necessidade de navegação ao longo do Rio Paraguai, para possibilitar acesso aos rios Cuiabá, São Lourenço, Piquirí, Paraguai-Mirim, Branco, Abobral, Miranda, Negro e Apa, todos afluentes do rio Paraguai, além do Canal do Tamengo, situado em Corumbá e o Rio Negro, no território paraguaio. O Rio Paraguai foi percorrido desde a localidade de Bela Vista do Norte, ponto mais externo ao norte, até o rio Apa, no sul do Estado de Mato Grosso do Sul.

Na rota 3 contemplou os rios da Bacia do Alto Taquari e foi realizada com muita dificuldade, por ser um período de chuvas, sendo as coletas e as medições praticadas com grande perigo, devido a correnteza e aos troncos de árvores que eram arrastados, na calha dos rios.

Durante a realização das rotas 1 e 3, houve necessidade do deslocamento automotivo, para acessar os locais de coleta. As amostras para análise de praguicida puderam ser transportadas rapidamente, para o laboratório em Campo Grande. Com isso as extrações para as análises cromatográficas, puderam ser realizadas dentro do prazo vigente de sete dias. Em todas as rotas foram montados laboratórios de campo, para atenderem as análises físico-químicas e bacteriológicas. Todas as incursões tiveram gerador ligado em tempo integral, para suprir os freezers, que armazenavam as amostras retiradas.

Os extratos das 66 amostras de água e 64 amostras de sedimentos, foram injetados no cromatógrafo gasoso e os cromatogramas foram obtidos pelo espectrômetro de massas. Através dos íons primários e secundários, dos tempos de retenção dos padrões dos praguicidas monitorados e utilizando a biblioteca do espectrômetro de massas, todos os picos apresentados nos cromatogramas foram pesquisados.

4.2. Classificação das amostras d'água

Para alcançar os objetivos, a amostragem de água dos rios foram realizadas de dois modos diferentes: pontual e composta. Além de diagnosticar a presença de praguicidas no momento e na profundidade da amostra pontual, existe a possibilidade de comparar às amostras compostas que determinam se aquele praguicida, tem características de se dispersar ou não por toda a seção do rio.

Para cada seção de amostragem foi estabelecida a coleta de amostras na vertical de maior velocidade. A amostragem pontual (AP) foi realizada a 0,50m de profundidade, utilizando-se um

amostrador Van Dorn horizontal, marca Wildco modelo 1120-011, com capacidade para 2 litros, conforme mostrado na figura 4.2.

O método de amostragem composta (AC) escolhida foi a por integração na vertical, isto é, o amostrador vai mergulhado desde a superfície até o fundo e voltando à superfície em velocidade constante, embora que seja permitido utilizar uma velocidade constante na descida e outra na subida se a entrada de água puder ser controlada. Este processo permite que se obtenha uma amostra adequada em cada vertical, desde que essas velocidades não ultrapassem um valor denominado "velocidade de trânsito", que consiste em respeitar um limite em relação à velocidade média da corrente na vertical, para que o amostrador se desloque com o bico horizontalmente. Esse método é denominado Método de Igual Incremento de Largura (IIL) (CARVALHO, 1994). Este método permite que as sub-amostras obtidas em cada vertical sejam englobadas em uma só amostra e realizada uma só análise, que representa a média na seção.

Figura 4.2. Amostrador Van Dorn horizontal.

As amostras compostas foram coletadas utilizando-se de um amostrador de saca, fabricado pela Hidromec S.A. para a pesquisa, observado na figura 4.3.

Figura 4.3 - Amostrador de saca.

No método IIL (AC) a seção é dividida em segmentos de largura iguais, sendo realizada amostragem por integração em cada vertical utilizando a mesma velocidade de trânsito e o mesmo bico do amostrador. Normalmente, nesse processo faz-se uma medição de descarga líquida utilizando-se incrementos de larguras iguais para facilitar a AC nas mesmas verticais, calculando-se as velocidades da corrente e obtendo-se as médias nas verticais.

4.3. Extração das amostras de água

Existem várias formas de realizar as extrações, porém a utilizada neste trabalho foi escolhida em função da pequena quantidade de solvente necessário e por ser a mais avançada tecnologicamente, neste momento. Isto não denigre as outras formas de extração, que da mesma maneira podem obter bons resultados.

Para realizar as extrações foi seguida a metodologia de EFS, estabelecida pela EPA, no método 525.2. Também é denominada como Extração Líquido-Sólido (ELS) na EPA *Drinking water method* (EICHELBERGER & MUNCH, 1995).

Todas as amostras de água receberam fortificação, para avaliar a extração, por meio do padrão 1,3 dimetil 2 nitrobenzeno na concentração de 3 ppm, para avaliar a eficiência da extração. Para extrair os praguicidas das amostras de água utilizou-se membrana rígida, de composição em fibra de vidro, com superfície em sílica modificada, octadecilsilano C 18, de partículas irregulares, diâmetro de 30µm e porosidade de 70 Å, de 47mm de diâmetro, espessura de 0,6mm de procedência da Sigma-Aldrich Co.

Para condicionar a membrana foi passado, 3 mL de cloreto de metileno, seco através de vácuo; após mais 3 mL de acetato de etila e seco através de vácuo; mais 3 mL de acetato de etila/cloreto de metileno 1:1, seco através de vácuo. Após é adicionado 3 mL de metanol, tendo-se o cuidado de adicionar a água destilada pura, isenta de compostos orgânicos, antes de secar todo o metanol da membrana, através de vácuo e, por último, o volume de 1 litro da amostra.

Após a passagem de toda amostra líquida, respeitado os valores de vácuo e de tempo de filtração, os sólidos em suspensão são retidos na superfície da membrana, que funciona também como um filtro. O filtrado se apresenta como água límpida e os prováveis praguicidas quando existentes na amostra, assim como todos os compostos orgânicos, são retidos na camada da membrana em sílica modificada-octadecil C 18, marca J & W Scientific.

Para completar a extração dos praguicidas da amostra de água, adiciona-se com ajuda de pipeta pasteur, 3 mL de acetato de etila e 3 mL de cloreto de metileno, escorridos cuidadosamente pelas paredes de vidro do frasco (coletor) da amostra. Em seguida, todo solvente do frasco da amostra coletor é transferido para as paredes do copo do funil de filtração, depositando-se em cima da membrana, para obtenção de melhor extração. Um tubo de ensaio é colocado dentro do frasco Kitassato, acoplado à saída do corpo do *manifold* e através do uso de vácuo o solvente é arrastado com todo material orgânico para o tubo de ensaio. O extrato é levado ao banho maria a 40ºC e com o auxilio da passagem de gás nitrogênio 4.0, é concentrado até o volume entre 0,8 a 1mL. O extrato é transferido por meio de seringa analítica para frasco com capacidade de 2 mL, onde recebe o padrão de quantificação, 4,4'Dibromobifenil, na mesma concentração da curva de calibração: 5 ppm. Este padrão serve com referência ou comparação de área para quantificação do grupo de princípios ativos daquela curva de calibração.

Em seguida o frasco é etiquetado com o respectivo código da amostra, é levado para o amostrador automático e analisado por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas. De 1 mL, só 1 μL é injetado, ou seja a milésima parte do concentrado, onde o resultado em partes por bilhão é obtido, pela comparação da área do composto, comparado com o padrão de referência ou de quantificação, na confecção da curva de calibração.

4.4. Coleta das amostra de sedimento dos rios da Bacia do Alto Paraguai (BAP).

Todos os locais de amostragem de sedimentos foram minuciosamente selecionados, antes de serem coletados. Um dos itens levados em consideração foi a interface entre o Planalto e a

Planície pantaneira, onde os pontos escolhidos recebem assim, toda a carga poluente vinda do arraste, pelos cursos d'água do Planalto.

Foi dada especial atenção para a escolha da localização das amostragens de sedimentos nos rios. Para a retirada das amostras foram escolhidos somente os pontos de remansos, e em locais onde se presumia ter maior chance da deposição de sedimentos com possíveis contaminantes, para a retirada das amostras.

Para as coletas de sedimentos foi usado o amostrador de núcleo – "Core Sampler" da AQUATIC RESEARCH (figuras 4.4 e 4.5). O equipamento possui um conjunto de pesos destacáveis, um suporte para tubo de policarbonato e outros acessórios. Conforme o aparelho é cravado no leito do rio, devido ao peso usado, a amostra penetra no tubo de policarbonato. A extremidade do tubo de policarbonato é de borda cortante e possui um retentor, que tem como função deixar a amostra entrar e impedir sua saída. Após a coleta, a amostra é retirada do tubo e fatiada anotando-se a rota, o ponto e o número da fatia, sendo a primeira, a de contato com a superfície. Após a marcação, as amostras foram colocadas em sacos de polipropileno com fechamento tipo *zip* e guardadas em freezer.

Na chegada ao laboratório, as amostras de sedimentos dos rios, foram retiradas dos sacos plásticos, depositadas em formas pyrex, marcadas com os respectivos códigos e guardadas em sala fechada, com ar condicionado ligado, permanecendo a temperatura abaixo dos 22ºC. Após alguns dias, as amostras já secas, foram destorroadas com ajuda de espátula em inox ou gral de porcelana e ensacadas novamente em sacos plásticos marcados com seu respectivo código. As amostras foram tamisadas com uso de peneiras de malha de aço inox e somente o material que passou pela peneira de 200 mesh, foi separados para estudo.

A tabela 4.2 apresenta as espessuras de fatias coletadas em diferentes rios da BAP.

Tabela 4.2. Espessura da fatia de sedimento analisado, conforme o local coletado

Ponto	Rio	Local	Espessura de cada uma das 3 primeiras camadas
R1P1	Rio Negro	Fazenda Rio Negro	4 cm
R1P2	Rio Aquidauana	Fazenda Porto Ciríaco	4 cm
R1P3	Rio Miranda	Fazenda Guaicurus	3 cm
R2P1	Rio Cuiabá	Faz. São João	5 cm
R2P2	Rio São Lourenço	Faz. São José do Borireu	4 cm
R2P3	Rio Piquiri	Faz. São José do Piquiri	4 cm
R2P4	Rio Paraguai	Bela Vista do Norte	5 cm
R2P5	Canal do Tamengo	Polícia Florestal	4 cm
R2P6	Rio Paraguai	Ladário	4 cm
R2P7	Rio Paraguai-Mirim	Faz. Caieira	5 cm

Ponto	Rio	Local	Espessura de cada uma das 3 primeiras camadas
Rio Negro	Rio Negro (Paraguai)	Foz do Rio Negro (Paraguai)	5 cm
R2P8	Rio Paraguai	Porto Murtinho	5 cm
R2P9	Rio Apa	Foz do Rio Apa	4 cm
R3P1	Rio São Lourenço	São Lourenço de Fátima	5 cm
R3P2	Rio Vermelho	Foz do Rio Vermelho	5 cm
R3P3	Córrego da Onça	Rio Taquari	4 cm
R3P4	Rio Coxim	Foz doRio Coxim	8 cm
R3P5	Rio Itiquira	Faz Porto Seguro	5 cm
R3P6-	Rio Piquiri	Montante do rio Correntes	6 cm
R3P7	Rio Correntes	UHE Ponte da Pedra	6 cm
R3P3T	Rio Taquari	Rio Taquari	5 cm
R3P3T-extra	Rio Taquari	Rio Taquari	Não fatiada

Figura 4.4. Amostrador "Core" e acessórios.

Figura 4.5. Coleta de sedimentos com o amostrador tipo "Core".

4.5. Extração com fluído supercrítico

Para as amostras de sedimentos foi utilizado o método de Extração com Fluído Supercrítico (EFS), que utiliza CO_2 como fluído supercrítico e a mistura de n-hexano, acetato de etila e diclometano, como modificadores. A alteração do estado de agregação em função de mudanças na pressão e na temperatura de um gás ou líquido conduz a uma mudança na densidade e no poder de solvatação, o que modifica o comportamento químico da substância, chamadas de modificadores. A temperatura do banho termostático foi de 40ºC e a pressão de trabalho de 85 kgf/cm^2 , todas condições supercríticas para o CO_2.

O sistema de EFS, como método dinâmico, utilizado foi similar ao empregado em EFS de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em Sólidos Ambientais do Instituto de Química de São Carlos – USP. A figura 4.6 ilustra o sistema utilizado neste trabalho.

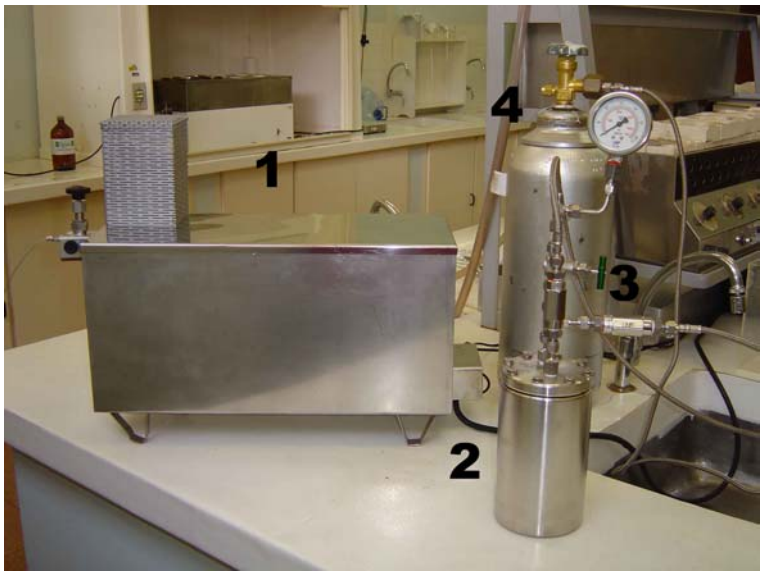

Figura 4.6. Extrator com Fluído Supercrítico.

O sistema é constituído por vaso pressurizador (2) em aço inoxidável sem costura, de capacidade interna de 500 mL. Estão ligados ao vaso pressurizador, um cilindro de gás carbônico (4) com pescador e um cilindro de nitrogênio, ambos com válvula de segurança de retorno. Uma válvula no vaso pressurizador (3) seleciona a entrada de gás carbônico e ou a saída dos gases e dos solventes. As conexões e todo o sistema são fabricados em aço inoxidável sem costura, próprios para alta pressão. A cela utilizada possui volume de 30 mL, a qual contém o material a ser extraído. Após montada, conforme figura 4.8, a linha com a cela é colocada dentro de banho termostático (1), mantendo a temperatura supercrítica. Após os filtros da cela de extração temos a última válvula, a qual controla a pressão de saída do fluído, pelo restritor.

A figura 4.7 mostra a linha percorrida pelos gás nitrogênio e gás carbônico (1), a partir do vaso pressurizador. A cela de extração (2) utilizada, onde se tem a idéia de uma coluna empacotada de alta eficiência, sem o material de empacotamento. O filtro de linha em tela de aço inox. (3) e a válvula restritora (4) que regula a saída dos fluidos (líquidos modificadores).

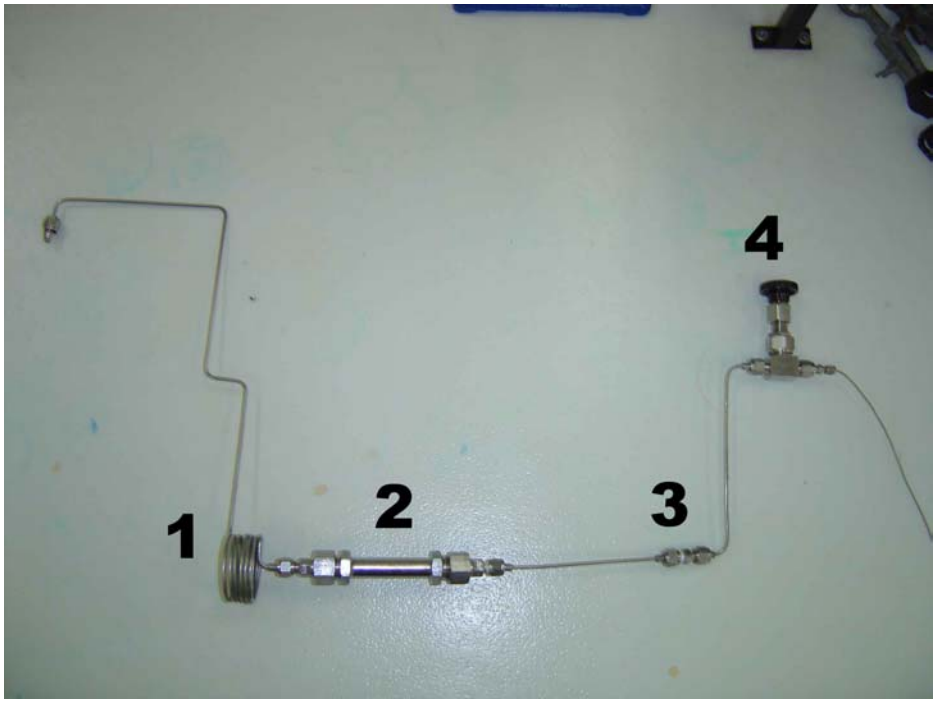

Figura 4.7. Linha percorrida pelos solventes e gases, cela de extração, filtro e restritor com válvula.

Para extração de sedimento de rios, foi utilizado de forma geral, 9g de cada amostra, pré-trabalhadas, com granulometria menor de 200 mesh. Esta foi a maior quantidade, suportada pela cela de 30 mL, para a maioria das amostras. Ao vaso dilatador foi adicionado 24,9 mL da mistura de acetato de etila, n-hexano e diclorometano (1:1:1).

O cilindro de CO_2 com pescador era aberto, até enchimento do vaso dilatador atingindo uma pressão de 40 kgf/cm^2. Fechado o cilindro de CO2, abria-se o gás nitrogênio 5.0 em pressão de 85 kgf/cm^2. Com o banho termostático na temperatura de 40ºC, aguardava-se alguns minutos, até que a temperatura atingisse todo o conjunto que continha a cela com a amostra. Com a válvula após a saída da cela, fechada, abria-se a pressão do vaso dilatador, equalizando todo o sistema a 85 kgf/cm^2. Aguardava-se entre 3 a 5 minutos e abria-se a válvula da saída, após a cela e antes do restritor e aos poucos o extrato era recebido em balão de fundo redondo imerso em banho criogênico, evitando a perda de material volátil. Ao término da saída do extrato, fechava-se a válvula do cilindro de nitrogênio e esperava-se a perda total da pressão.

Transferia-se o extrato e as lavagens utilizadas para limpeza do balão, para tubo de ensaio identificado e guardado em freezer.

Para retirar qualquer umidade absorvida no transcorrer do processo de extração, o extrato foi percolado através de sulfato de sódio anidro contido em cartucho de polipropileno. Neste processo foi utilizado *manifold* apropriado e vácuo. Antes de ser utilizado, o sulfato de sódio anidro foi seco a 400ºC, por 2 horas e guardado em frasco fechado, livre de umidade.

4.6. *Cleanup* do extrato dos sedimentos

Para realizar o *cleanup* do extrato das amostras de sedimentos, utilizou-se o método 3620B da SW-846, (EPA, 1997).

Conforme o método, foi utilizado o florisil, um silicato de magnésio com granulometria entre 60 a 100 mesh, seco a 140ºC por 16 horas.

Para passar o extrato através do florisil, utilizou-se cartucho em polipropileno vazio, de capacidade de 6 mL. A camada inicial foi de lã-de-vidro tratada, usada para reter 1g de florisil.

Para ativar o florisil e limpar qualquer contaminante foi passado pelo cartucho, os solventes, n-hexano e cloreto de metileno na proporção de 80:20 v/v. O cartucho ficou embebido pelo solvente por 5 minutos e extraído através de vácuo de 10 polegadas (254 mm) de Hg. Antes de secar completamente, foi colocado o extrato da amostra de sedimento e com auxílio do vácuo, a amostra foi coletada em tubo de ensaio. Mais 4 mL de solventes foi passado, em seguida, recolhido em tubo de ensaio.

O solvente foi concentrado, através de banho maria a 40ºC com passagem de gás nitrogênio 4.0, até o volume de 1 mL. Em seguida, foi transferido para frascos de 2 mL com seringa analítica.

Conforme os cromatogramas demonstram, na figura 4.8, pode-se notar a redução de picos de interferentes na injeção da amostra com a passagem do extrato pelo *cleanup.*

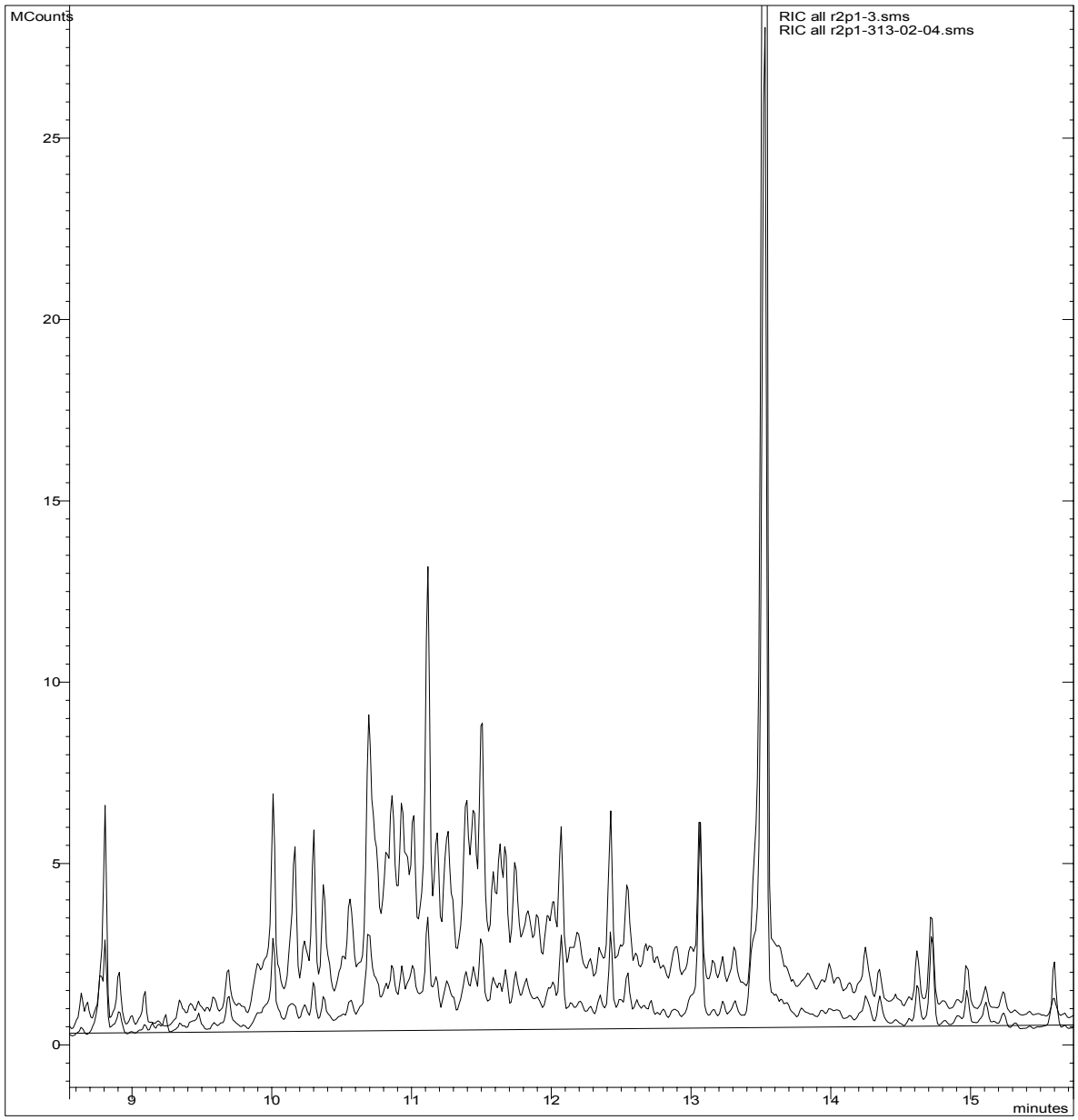

Figura 4.8. Cromatogramas das amostras R2P1-3 sobrepostos: superior sem uso de florisil e inferior com uso de florisil.

4.7 Praguicidas pesquisados

A tabela 4.3 apresenta os princípios ativos, sua classes, solubilidade em água, classificação e pressão de vapor. O princípio ativo dos praguicidas podem ser classificados correlacionando o organismo vivo envolvido no seu emprego com a estrutura química. Todo principio ativo possui características diferentes, como solubilidade e pressão de vapor . São classificados conforme a sua atuação, frente à praga a combater.

Tabela 4.3. Princípios ativos pesquisados nas amostras de água e sedimentos dos rios da BAP.

Praguicida	Classe	Solubilidade na água	Classificação	*Limite de detecção $\mu g.L^{-1}$ (ppb)
Alaclor	acetanilídicos	240ppm	herbicida	1,0
Aldrin	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,01
Atrazina	triazinicos	30ppm	herbicida	1,0
cis Clordano	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,025
trans Clordano	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,025
o,p' DDD	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,025
o,p' DDE	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,025
p,p'DDE	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,025
o,p' DDT	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,1
p,p' DDD	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,025
p,p' DDT	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,1
Diazinon	oganofosforado	40ppm	inseticida	0,025
Diclorvos	oganofosforado	10000ppm	inseticida	0,025
Dieldrin	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,01
Endosulfan I	organoclorado	Insolúvel	inseticida	2,0
Endosulfan II	organoclorado	Insolúvel	inseticida	2,0
Endosulfan Sulfato	organoclorado	Insolúvel	inseticida	5,0
Endrin	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,05
Heptacloro	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,01
Heptacloro epóxido	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,01
Hexaclorobenzeno	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,05
Lindano	organoclorado	Praticamente insolúvel	inseticida	0,01
Malation	Organofosforado	145ppm	inseticida	0,025
Metolaclor	acetanilídicos	530ppm	herbicida	5,0
Molinato	tiocarbamato	800ppm	herbicida	1,0
Prometrina	triazinicos	Praticamente insolúvel	herbicida	0,05
Simazina	triazinicos	35ppm	herbicida	0,025

Fonte: LARINI (1999) *obtido na identificação por espectro e tempo de retenção (*tr*).

Todos os praguicidas foram monitorados através dos íons e o tempo de retenção obtido através de padrão de calibração. A tabela 4.4 mostra os princípios ativos dos praguicidas e seus respectivos tempo de retenção e íons de quantificação, obtido conforme a programação utilizada em condições analíticas do equipamento.

4.8. Padrões e soluções utilizados

Os padrões de referência dos praguicidas foram adquiridos da Supelco Park –USA, na forma *neat*, ou seja puro.

Foi determinado para cada padrão de praguicida o limite observado de quantificação (LOQ), através de injeções de padrões. O LOQ foi obtido diminuindo-se a concentração gradativamente até a resposta ser dez vezes superior à relação sinal ruído (S/R). Para obter as concentrações desejadas para realizar as curvas de calibração, houve necessidade de diluições do padrão puro em soluções intermediárias.

Os solventes utilizados tanto para extração, como modificadores na SFE e no preparo das soluções intermediárias de padrões, quer para curva de calibração como para conhecimento de espectro e tempo de retenção, foram todos grau pesticida ou para uso em HPLC.

Tabela 4.4. Princípios ativos dos praguicidas pesquisados com seus respectivos tempos de retenção na coluna e os íons de quantificação.

Praguicida	Tempo de retenção (min)	Íons de quantificação	Praguicida	Tempo de retenção (min)	Íons de quantificação
Alaclor	13,686	188;160;146	Hexaclorobenzeno	11,420	285;286;288
Aldrin	14,884	66;293;263	Lindano		183;181;219
Atrazina	11,832	200;215;202	Malation	14,527	127;99;55
cis Clordano	16,836	375;374;377	Metolaclor	14,667	238;162;240
trans Clordano	16,492	375;374;377	Molinato	9,527	126;55;98
Diazinon	12,295	304;179;199	o,p' DDD	17,584	235;237;165
Diclorvos	6,488	109;185;187	p,p' DDT	19,286	236;237;235
Dieldrin	17,561	79;81;77	o,p' DDE	16,546	246;318;248
Endosulfan I	16,868	241;205;193	p,p'DDE	17,390	246;318;317
Endosulfan II	18,355	241;243;195	o,p' DDT	18,840	236;237;235
Endosulfan Sulfato	19,231	272;387;274	p,p' DDD	19,286	236;237;235
Endrin	18,085	317;281;67	Prometrina	13,930	241;184;173
Heptaclor;	13,933	272;274;100	Simazina	11,748	201;186;203
Heptaclor epóxido	15,761	353;355;357			

4.9. Condições analíticas do equipamento utilizado

Após as coletas, foram realizadas extrações nas amostras de água e sedimentos dos rios. Os eluatos das extrações sofreram análises por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, para verificar a possível presença dos alguns praguicidas pesquisados., principalmente de organoclorados, devido a sua maior persistência no ambiente.

Foi utilizado cromatógrafo gasoso modelo 3400 Cx, da marca VARIAN, com coluna capilar: DB-5MS, de 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,25 μm (5% PhenylMethylpolysiloxane), com temperatura de trabalho de -60ºC a 325ºC.

A seguir, são listadas as condições de trabalho utilizadas no cromatógrafo gasoso:

- Gás de arraste: Hélio
- Injetor: 250ºC
- Sistema de injeção: splitless
- Vazão do gás de arraste: 30 mL/min

Temperatura da coluna: programação

inicial	60ºC	por 1,53 min
28,0ºC/min	130ºC	
12,0ºC/min	180ºC	
7,0ºC/min	240ºC	
12,0ºC/min	300ºC	

- Tempo de corrida cromatográfica: 24 min

Acoplado ao cromatógrafo gasoso, foi utilizado o espectrômetro de massa modelo Saturn 2000, marca VARIAN, com as seguintes temperaturas de trabalho:

Trap: 180ºC *Manifold*: 60ºC *Transferline*: 250ºC

4.10. Concentrações, injeções e resultados das análises.

Para realizar as analises utilizando o cromatógrafo gasoso, existe a necessidade (de injetar) da amostra estar na forma líquida ou gasosa. Neste caso, a amostra é líquida no volume de 1 litro. Após extraída e concentrada, passa a ter 1.000μL ou 1mL. Ao ser injetada no volume de 1μL, é utilizado apenas sua milésima parte.

A extração concentra a amostra em 1.000 vezes, e a injeção usa a milésima parte. Portanto, concentrando o extrato da amostra esta se multiplicando por 1.000 a sua concentração e injetando o extrato está se utilizando a milésima parte, ou seja dividindo por 1.000. Assim sendo o resultado encontrado pela área do pico do praguicida é resultante de 1 litro da amostra.

No caso da amostra de sedimento o valor encontrado do praguicida nas amostras de sedimentos, tem como referência a amostra de sedimento seco. determinou-se, inicialmente, o teor de umidade do sedimento para possibilitar a expressão dos resultados em peso seco. Devido a umidade ser menor que 1, não houve variação no resultado.

O resultado assim obtido, pela extração das amostras de sedimentos, foi em $\mu g.L^{-1}$, representando na realidade a concentração em μg encontrado na massa de amostra de sedimento utilizado. Se em 9g de amostra de sedimento for encontrado 0,64 $\mu g.L^{-1}$ do praguicida Lindano, representa 0,64 μg em 9g, ou seja 71$\mu g.kg^{-1}$ ou 0,071$\mu g.g^{-1}$.

Os princípios ativos foram injetados até se obter uma quantidade mínima em ppb (partes por bilhão) aceitável, onde o espectro e a identificação foram sensíveis, com a finalidade de se saber os íons de quantificação e o tempo de retenção de cada princípio ativo pesquisado. Estes dados foram utilizados para detecção do princípio ativo no espectro de cada amostra.

Para obtenção dos resultados de análise foi necessário produzir mais de uma curva de calibração, para o mesmo princípio ativo detectado. Conforme a quantidade detectada, outra curva era montada, obrigando o valor encontrado, estar dentro dos valores da curva de calibração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta pesquisa não visou avaliar a metodologia analítica, e sim, demonstrar a possibilidade de encontrar praguicidas em água e sedimento de rios formadores da Bacia do Alto Paraguai-Pantanal.

Além do trabalho de Marques & Cibys para o PCBAP, em 1977, não ha conhecimento de outras fontes de dados sobre pesquisa analítica de praguicidas em águas e sedimentos dos rios da Bacia do Alto Paraguai. Desta forma pode-se dizer que este trabalho é pioneiro e sendo assim não existem dados suficientes para significância estatística.

5.1. Princípios ativos encontrados nas amostras de água dos rios da BAP

A probabilidade de encontrar praguicidas em águas dos rios formadores da Bacia do Alto Paraguai, está nas áreas de Planalto, nas cotas acima de 200m, em terras situadas ao lado, norte, noroeste, leste e sudeste ao Pantanal, onde estão localizadas as fazendas agrícolas que utilizam praguicidas, em larga escala. Existem rios que margeiam ou cortam essas áreas, e recebem na época das chuvas, as enxurradas, que carreiam praguicidas das terras usadas para plantações, principalmente pela falta de matas ciliares.

Portanto, se unirmos época de chuvas, época de plantio e coincidentemente época de aplicações de praguicidas, todas normalmente de novembro a abril, existirá grande chance de encontrar praguicidas nas águas dos rios próximos às fazendas agrícolas, durante o escoamento dessas águas. Nesta época, existe possibilidade da presença de vários tipos de praguicidas, pois entre as aplicações de praguicidas e as chuvas, pode decorrer pouco tempo.

Evidentemente, as amostragens de águas realizadas nos rios do Planalto, logo após as chuvas, encontrarão os praguicidas de maior meia vida, utilizados nas fazendas próximas. Conforme for passando o tempo, após a chuva, a concentração dos praguicidas tende a diminuir, devido à migração dos praguicidas não solúveis para o sedimento. Para os praguicidas solúveis que forem carreados para o rio, após a mistura se completar, a diluição será tão grande que poderá chegar a níveis de difícil detecção. Ainda existe a possibilidade de degradação, adsorsão e retenção do praguicida.

O trabalho de amostragem de águas e sedimentos se desenvolveram em três setores distintos do Pantanal, como pode-se observar pelo mapa de amostragem, fig. 4.1, e descrito nas tabelas de amostragens, como rotas 1, 2 e 3. A primeira rota ou incursão, ocorreu em setembro de 2002, pelos rios Aquidauana, Miranda e Negro. A campanha foi programada nesta época, por

ser tempo de seca, pois se fosse na época das cheias, não haveria possibilidade de chegar aos locais de amostragem, por via terrestre.

A rota 1, foi realizada dentro do Pantanal e em época de estiagem, sendo remotas as chances de encontrar praguicidas em águas, nesta época do ano. Normalmente não existem plantações nesta época do ano e mesmo as plantações, chamadas de safrinhas, durante os meses de fevereiro a junho, pouco praguicida é utilizado. Dentro do Pantanal, ou seja na área de planície, onde há ocupação humana, a maioria das fazendas se dedicam a pecuária extensiva, onde as aplicações se restringem mais a produtos veterinários, do tipo carrapaticida e bernicida, demonstrando pouca periculosidade ao meio ambiente. Portanto mesmo que fosse época de plantio, de aplicação de praguicidas e época de chuvas, fica difícil encontrar praguicidas em água de rios, longe do local de aplicação. Exceção existe para casos acidentais e para incidentes, como lavagem e recarga de tanques de aplicação de praguicidas.

O mês de dezembro, normalmente é chuvoso, mas em 2002, ocorreram apenas raras chuvas ocasionais, durante toda a rota 2, com duração de mais de vinte dias. Alguns dos rios visitados apresentaram-se tão secos, que em alguns deles, nem as pequenas embarcações puderam entrar com o motor ligado, sendo necessário arrastá-las, pois a lâmina d'água não ultrapassava os 30 cm.

Na tabela 5.1 são apresentados os resultado obtidos, nas análises dos extratos das amostras de água, coletados durante as rotas realizadas pelos rios formadores da Bacia do Alto Paraguai-Pantanal.

Tabela 5.1. Praguicidas detectados nas águas dos rios da Bacia do Alto Paraguai.

Ponto	Rio	Local	Recuperação do 1,3 DM 2 NB	Agrotóxico detectado	Concentração $\mu g.L^{-1}$
R1P1C	Rio Negro	Fazenda Rio Negro	76%	ND	-
R1P1P	Rio Negro	Fazenda Rio Negro	71%	ND	-
R1P2C	Rio Aquidauana	Fazenda Porto Ciríaco	79%	ND	-
R1P2P	Rio Aquidauana	Fazenda Porto Ciríaco	74%	ND	-
R1P3C	Rio Miranda	Fazenda Guaicurus	71%	ND	-
R1P3P	Rio Miranda	Fazenda Guaicurus	72%	ND	-
R2P1P	Rio Cuiabá	Faz. São João	76%	Diazinon	1,77
			77%	Prometrina	38,64
			76%	o,p' DDE	6,29
			73%	p,p' DDE	14,65
R2P1C	Rio Cuiabá	Faz. São João	81%	Diazinon	0,35
			87%	Prometrina	7,55
R2P2P	Rio São Lourenço	Faz. São José do Borireu	74%	Prometrina	2,98
			75%	p,p' DDE	0,78
R2P2C	Rio São Lourenço	Faz. São José do Borireu	76%	Prometrina	0,18
R2P3P	Rio Cuiabá	Montante foz do Rio Piquiri	77%	ND	-
R2P4P	Rio Piquiri	Faz. São José do Piquiri	80%	ND	-
R2P4C	Rio Piquiri	Faz. São José do Piquiri	73%	ND	-

Ponto	Rio	Local	Recuperação do 1,3 DM 2 NB	Agrotóxico	Concentração µg.L-1
R2P5P	Rio Cuiabá	Faz. Porto Alegre	78%	ND	-
R2P6P	Rio Cuiabá	PNPM - Posto do IBAMA	73%	ND	-
R2P7P	Rio Paraguai	Bela Vista do Norte	88%	ND	-
R2P7C	Rio Paraguai	Bela Vista do Norte	78%	ND	-
R2P8P	Rio Paraguai	Porto José Dias	81%	ND	-
R2P9P	Rio Paraguai	Amolar	80%	ND	-
R2P10P	Rio Paraguai	Porto Sucuri	77%	ND	-
R2P11P	Rio Paraguai	Barranqueira	79%	ND	-
R2P12P	Canal do Tamengo	Polícia Florestal	87%	ND	-
R2P12C	Canal do Tamengo	Polícia Florestal	75%	ND	-
R2P13P	Rio Paraguai	Ladário	83%	ND	-
R2P13C	Rio Paraguai	Ladário	89%	ND	-
R2P14P	Rio Paraguai-Mirim	Faz. Caieira	79%	ND	-
R2P14C	Rio Paraguai-Mirim	Faz. Caieira	77%	ND	-
R2P15P	Rio Abobral	Foz	90%	ND	-
R2P16P	Rio Paraguai	Montante da Foz do Abobral	76%	ND	-
R2P17P	Rio Miranda	Foz	79%	ND	-
R2P18P	Rio Piriquitos	Foz	88%	ND	-
R2P19P	Rio Paraguai	Porto Esperança	83%	ND	-
R2P20P	Rio Paraguai	Forte Coimbra	71%	ND	-
R2P21P	Rio Paraguai	Mont. do Rio Negro (Paraguai)	73%	ND	-
R2P22P	Rio Negro (Paraguai)	Foz do Rio Negro (Paraguai)	77%	ND	-
R2P23P	Rio Branco	Foz do Rio Branco	86%	ND	-
R2P24P	Rio Paraguai	Barranco Branco	71%	ND	-
R2P25P	Rio Paraguai	Fecho dos Morros	72%	ND	-
R2P26P	Rio Paraguai	Montante de Porto Murtinho	75%	ND	-
R2P27P	Rio Paraguai	Porto Murtinho	89%	ND	-
R2P27C	Rio Paraguai	Porto Murtinho	76%	ND	-
R2P28P	Rio Paraguai	Mont. Rio Apa	90%	ND	-
R2P29P	Rio Apa	Foz do Rio Apa	77%	ND	-
R2P29C	Rio Apa	Foz do Rio Apa	70%	ND	-
R3P1P	Rio São Lourenço	São Lourenço de Fátima	82%	ND	-
R3P1C	Rio São Lourenço	São Lourenço de Fátima	74%	ND	-
R3P2P	Rio Vermelho	Foz do Rio Vermelho	72%	ND	-
R3P3P	Rio São Lourenço	Jusante foz do Rio Vermelho	77%	ND	-
R3P4P	Rio São Lourenço	Montante da foz Rio Vermelho	90%	ND	-
R3P5P	Rio Taquari	Montante do Rio Coxim	84%	ND	-
R3P5C	Rio Taquari	Montante do Rio Coxim	71%	ND	-
R3P6P	Rio Taquari	Barranqueira	70%	ND	-
R3P7P	Rio Taquari	Chiboca	77%	ND	-
R3P8P	Rio Taquari	Barranco Vermelho	78%	ND	-
R3P9P	Rio Coxim	Foz do Rio Coxim	71%	Heptacloro epóxido	0,39
R3P9C	Rio Coxim	Foz do Rio Coxim	80%	Heptacloro epóxido	0,26
R3P10P	Rio Itiquira	Faz. Porto Seguro	86%	ND	-
R3P10C	Rio Itiquira	Faz. Porto Seguro	93%	ND	-
R3P11P	Rio Piquiri	Montante do Rio Correntes	79%	ND	-
R3P11C	Rio Piquiri	Montante do Rio Correntes	76%	Heptacloro epóxido	0,21
R3P12P	Rio Correntes	UHE Ponte de Pedra	77%	ND	-

Ponto	Rio	Local	Recuperação do 1,3 DM 2 NB	Agrotóxico	Concentração µg.L-1
R3P12C	Rio Correntes	UHE Ponte de Pedra	84%	Prometrina	0,15
			78%	Heptacloro epóxido	0,62
R3P13P	Rio Piquiri	Pousada Tucunaré	70%	ND	-
R3P14P	Rio Correntes	Mont. da foz do Rio Piquiri	72%	Heptacloro epóxido	0,39
R3P15P	Córrego Gaúcho	Foz do Córrego Gaúcho	88%	ND	-
R3P16P	Rio Correntes	Mont. da foz Córrego Gaúcho	91%	ND	-

Tipos de coleta: P = amostra pontual; C = amostra composta; ND = não detectado

Na segunda incursão ou rota 2, as amostras de água do rio Cuiabá, apresentaram a presença dos seguintes princípios ativos:

- **Diazinon**, na concentração de 1,77µg.L^{-1} na amostra pontual e 0,35µg.L^{-1} na amostra composta;
- **Prometrina**, na concentração de 38,64µg.L^{-1} na amostra pontual e 7,55µg.L^{-1} na amostra composta;
- **o,p'DDE**, na concentração de 6,29µg.L^{-1} na amostra pontual e **p,p'DDE**, na concentração de 14,65µg.L^{-1} na amostra composta.

No rio São Lourenço foi detectado o princípio ativo **Prometrina**, na concentração de 2,98µg.L^{-1} na amostra pontual e 0,18µg.L^{-1}, na amostra composta e de **p,p'DDE**, na concentração de 0,78µg.L^{-1}, na amostra pontual.

O princípio ativo Diazinon, um organofosforado usado como fungicida/inseticida e Prometrina, utilizado como herbicida, não constam nas legislações que atuam sobre águas, tanto no âmbito estadual, como federal. Os herbicidas triazínicos, como a Prometrina, são considerados moderadamente persistentes no meio ambiente, decompondo-se num período de oito meses a um ano. Os compostos organofosforados, como o Diazinon, com atividade inseticida, são considerados pouco persistentes no ambiente, sendo degradados no período de 1 a 12 semanas (LARINI, 1999).

A presença de Diazinon e Prometrina foi confirmada tanto nas amostras de água pontual, como na amostra composta dos rios Cuiabá e São Lourenço. Na amostra composta foi encontrada menor concentração, provavelmente pelo praguicida não estar presente em toda a área dA seção de coleta, no momento da amostragem.

Considerando que a soma das biotransformações do DDT em DDD e DDE, perfazem os isômeros do DDT, listada na legislação, pode-se considerar que o rio Cuiabá na ocasião da amostragem estava com níveis superiores aos permitidos pelo CONAMA Nº 20, quanto a este praguicida. A amostra do rio São Lourenço na concentração de 0,78µg.L^{-1}de p,p'DDE, um organoclorado, estava pouco abaixo do valor máximo permitido pelo CONAMA Nº 20, em rios da classe 2, que é de 1µg.L^{-1}de DDT-isômeros. No Brasil, o seu uso está restrito aos programas de controle da malária em áreas endêmicas.

O fato de não ter sido encontrado praguicidas nas águas do Rio Taquari, à montante da foz do Rio Coxim, parece razoável, pois a maioria da área é utilizada para criação de gado.

A exposição contínua a doses baixas de DDT pode trazer danos maiores do que uma intoxicação pontual aguda. Isto ocorre com profissionais que produzem ou aplicam os praguicidas, e, nesta situação, é um agente cancerígeno.

O motivo da ocorrência destes praguicidas nas amostras de águas do rio Cuiabá e São Lourenço, se deve a chuva que ocorreu à montante dos locais de coleta, que pôde ser observado pela elevada turbidez da água, por ocasião da coleta, principalmente no Rio Cuiabá. A única certeza é que os praguicidas foram usados em área próxima do ponto de amostragem, indicado pelo fato de apresentar maior concentração nas amostras pontuais, comparadas com o mesmo praguicida encontrado na amostra composta. Isto significa que a diluição ou dispersão ainda não havia sido completada. A lavagem e o abastecimento d'água em tanques de diluição de praguicidas acoplados a tratores, usados em aplicações, são realizados às margens dos rios, podendo conduzir a esta situação.

A rota 3, realizada em janeiro de 2003, contemplou os rios São Lourenço, Vermelho, Taquari, Coxim, Itiquira, Piquiri, Correntes e córrego Gaúcho. Realizada no Planalto, na Bacia do Alto Taquari, poderia apresentar maior possibilidade de encontrar os praguicidas, pois além de ser um mês próprio para aplicação de praguicidas, devido a plantação estar no ciclo de ataque das pragas, o tempo foi chuvoso, provocando o arraste dos praguicidas do solo para o leito do rio. Não se pode deixar de citar que os locais de onde foram retiradas as amostras da terceira incursão são rios que fazem divisa ou cortam fazendas, a maioria com cultura de soja, milho ou algodão.

Na rota 3, também foi encontrado o praguicida Prometrina no rio Correntes, na concentração de 0,15µg.L^{-1}. O princípio ativo heptacloro epóxido foi encontrado nas amostras de água dos rios:

- Coxim, nas concentrações de 0,39μg.L^{-1} na amostra pontual e, 0,26μg.L^{-1} na amostra composta;

- Piquiri, nas concentrações de 0,21μg.L^{-1} na amostra composta;
- Correntes, nas concentrações de 0,62μg.L^{-1} na amostra composta do ponto R3P12 e, de 0,39μg.L^{-1} na amostra pontual do ponto R3P14.

Todas essa amostras apresentaram níveis de concentração de Heptacloro epóxido, um metabólico de Heptacloro, acima do valor máximo permitido (VMP) da Resolução CONAMA N.º 20, que é de 0,1ppb de Heptacloro, para rios da classe 2.

O Heptacloro é altamente persistente no ambiente, sendo usado quase que exclusivamente como formicida. É prontamente absorvido através da pele, trato gastrintestinal e via respiratória. A sua principal via de biotransformação compreende sua conversão à forma epóxido, de toxicidade aguda mais elevada (LARINI, 1999).

Os doze Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), conhecidos também como os "doze sujos" (*dirty dozen*, em inglês), são **Aldrin, Clordano, Mirex, Dieldrin, DDT, dioxinas, furanos, PCBs, Endrin, Heptacloro, BHC e Toxafeno**. Eles são acusados de causar doenças graves, em especial o câncer, e má-formação de humanos e animais de todo o mundo, muitas vezes sendo encontrados em locais distantes de qualquer fonte emissora, tornando-se, portanto, um problema global. Em boa parte do mundo, a maioria dos 12 compostos da lista já foi banida ou teve seu uso reduzido. O Brasil, por exemplo, não produz diretamente nenhum dos doze compostos, mas importa três deles para uso industrial. Entretanto, as dioxinas e os furanos, por serem produzidos de forma não intencional, demorarão mais a ser eliminados (GODDUHN, 2003).

O DDT é proibido no Brasil, para uso como inseticida em áreas de cultivo. Não se sabe como esse praguicida possa ser encontrado ainda em águas de rios, a não ser por resuspensão de sedimentos, ou por contrabando.

A extração por fase sólida utilizada nas amostras de água foi dificultada, principalmente pelos sedimentos em suspensão, que formavam um depósito na superfície da membrana, provavelmente devido a materiais argilosos.

O problema se torna maior quando a água de rios, que fazem a recarga de aqüíferos possam estar contaminadas por praguicidas. O alto custo no tratamento de águas subterrâneas

contaminadas, torna inviável a utilização destas águas. O aqüífero Guarani possui recarga no estado de Mato Grosso do Sul.

Os abastecimento de água para as cidades são proveniente de poços profundos ou mesmo de captação da água de rio. Para a água captada de rio, o tratamento é realizado em estação de tratamento de água (ETA). Após vem a desinfecção, utilizada também para os poços, pela cloração da água. Não se pode esquecer a possibilidade da contaminação por fertilizantes agrícolas e por praguicidas, previsto pela portaria 518/2004.

Dos rios estudados, o Rio Paraguai, o Rio Miranda e o Rio Aquidauana são utilizados para captação de água. Todas as amostras destes rios foram coletadas longe do local de captação, exceto o Rio Paraguai, que fornece água para as cidades de Corumbá, Ladário e Porto Murtinho. Os resultados obtidos não registram a presença dos agrotóxicos pesquisados nas amostras coletadas nestes rios, mas sugerem a necessidade do monitoramento das águas brutas de abastecimento, uma vez que pode ocorrer a ressuspensão de praguicidas retidos em sedimentos, ou através das águas de drenagem pluvial, por ocasião das aplicações de praguicidas em época de plantio e das chuvas.

A presença de praguicidas encontrados nas águas dos rios da BAP servem como alerta aos departamentos de controle ambiental, no sentido de que os praguicidas devem ser usados, desde que conscientes do problema que podem causar tanto ao meio ambiente, como ao próprio homem. Para tanto, é necessário maior fiscalização, confrontando a quantidade de praguicida do receituário agronômico, pela área aplicada. Devido a grande quantidade consumida de praguicidas, nas fazendas que possuem maior área para plantação, as compras são realizadas antes da época de plantio, prevendo para o futuro, pragas que podem não aparecer. A compra antecipada é citada pelos fazendeiros, como prevenção, na possibilidade da falta do produto no mercado, em caso de infestação da praga ou da doença. Não se pode esquecer da obrigatoriedade de local arejado, coberto e segregado para estocar praguicidas, nem tampouco o uso obrigatório de Equipamentos de Proteção Individual, para os trabalhadores que manipulam praguicidas.

Os rios da BAP devem ser monitorados em períodos de seca e de chuva, apesar do alto custo para coleta e análise de praguicidas, obtendo dados para comprovar a possibilidade de contaminação pelos produtos usados na época de plantio.

Recompor as matas ciliares e utilizar a boa prática agrícola, poderiam amenizar o grau de contaminação das águas e sedimentos dos rios, por praguicidas .

As leis federais impedem a proibição do uso de praguicidas no âmbito estadual, mas não impedem a restrição sobre a aplicação de praguicidas em áreas próximas de cursos d'água e em locais de recarga de aqüíferos. Pode-se, restringir aplicações aéreas para praguicidas de alta volatilidade e dispersão, como o 2,4 D e restrição total para aplicação aérea, em áreas circunvizinhas à cidades. Pode-se observar na figura 5.1 a aplicação aérea de praguicidas, muito utilizada para grandes áreas, onde o trator não teria tempo hábil, para executar o mesmo trabalho.

Figura 5.1 Aplicação aérea de praguicidas em plantação de soja na Bacia do Alto Taquari

5.2.Princípios ativos encontrados nas amostras de sedimentos dos rios da BAP

Na tabela 5.2, são apresentados os resultados obtidos, nas análises dos extratos das amostras de sedimento coletados durante as campanhas realizadas pelos rios formadores da Bacia do Alto Paraguai.

Tabela 5.2. Praguicidas detectados em sedimentos nas águas dos rios da Bacia do Alto Paraguai.

Ponto	Rio	Local	Peso amostra (g)	Praguicida	Concen-tração $\mu g.kg^{-1}PS$
R1P1-1	Rio Negro	Fazenda Rio Negro	9,0	ND	-
R1P1-2	Rio Negro	Fazenda Rio Negro	9,0	ND	-
R1P1-3	Rio Negro	Fazenda Rio Negro	9,0	ND	-
R1P2-1	Rio Aquidauana	Fazenda Porto Ciríaco	9,0	ND	-
R1P2-2	Rio Aquidauana	Fazenda Porto Ciríaco	9,0	ND	-
R1P2-3	Rio Aquidauana	Fazenda Porto Ciríaco	9,0	ND	-
R1P3-1	Rio Miranda	Fazenda Guaicurus	10,0	ND	-
R1P3-2	Rio Miranda	Fazenda Guaicurus	7,9	ND	-
R1P3-3	Rio Miranda	Fazenda Guaicurus	8,2	ND	-
R2P1-1	Rio Cuiabá	Faz. São João	8,2	ND	-

Ponto	Rio	Local	Peso amostra (g)	Praguicida	Concen-tração $\mu g.kg^{-1}PS$
R2P1-2	Rio Cuiabá	Faz. São João	9,0	ND	-
R2P1-3	Rio Cuiabá	Faz. São João	9,0	ND	-
R2P2-1	Rio São Lourenço	Faz. São José do Borireu	8,0	Lindano	34,63
R2P2-2	Rio São Lourenço	Faz. São José do Borireu	9,5	Lindano	37,89
R2P2-3	Rio São Lourenço	Faz. São José do Borireu	9,0	Lindano	71,11
R2P3-1	Rio Piquiri	Faz. São José do Piquiri	3,2	ND	-
R2P3-2	Rio Piquiri	Faz. São José do Piquiri	9,0	ND	-
R2P3-3	Rio Piquiri	Faz. São José do Piquiri	9,0	ND	-
R2P4-1	Rio Paraguai	Bela Vista do Norte	9,0	ND	-
R2P4-2	Rio Paraguai	Bela Vista do Norte	9,0	ND	-
R2P4-3	Rio Paraguai	Bela Vista do Norte	9,0	ND	-
R2P5-1	Canal do Tamengo	Polícia Florestal	9,0	ND	-
R2P5-2	Canal do Tamengo	Polícia Florestal	9,0	ND	-
R2P5-3	Canal do Tamengo	Polícia Florestal	9,0	ND	-
R2P6-1	Rio Paraguai	Ladário	9,0	ND	-
R2P6-2	Rio Paraguai	Ladário	9,0	ND	-
R2P6-3	Rio Paraguai	Ladário	9,0	ND	-
R2P7-1	Rio Paraguai-Mirim	Faz. Caieira	9,0	ND	-
R2P7-2	Rio Paraguai-Mirim	Faz. Caieira	9,0	ND	-
R2P7-3	Rio Paraguai-Mirim	Faz. Caieira	9,0	ND	-
Rio Negro1	Rio Negro (Paraguai)	Foz Rio Negro (Paraguai)	9,0	Lindano	20,44
Rio Negro2	Rio Negro (Paraguai)	Foz Rio Negro (Paraguai)	9,0	ND	-
Rio Negro3	Rio Negro (Paraguai)	Foz Rio Negro (Paraguai)	9,0	ND	-
R2P8-1	Rio Paraguai	Porto Murtinho	9,0	ND	-
R2P8-2	Rio Paraguai	Porto Murtinho	9,0	ND	-
R2P8-3	Rio Paraguai	Porto Murtinho	9,0	ND	-
R2P9-1	Rio Apa	Foz do Rio Apa	9,0	ND	-
R2P9-2	Rio Apa	Foz do Rio Apa	9,0	ND	-
R2P9-3	Rio Apa	Foz do Rio Apa	9,0	ND	-
R3P1-1	Rio São Lourenço	São Lourenço de Fátima	9,0	ND	-
R3P1-2	Rio São Lourenço	São Lourenço de Fátima	9,0	ND	-
R3P1-3	Rio São Lourenço	São Lourenço de Fátima	9,0	ND	-
R3P2-1	Rio Vermelho	Foz do Rio Vermelho	9,0	Lindano	35,56
R3P2-2	Rio Vermelho	Foz do Rio Vermelho	9,0	Lindano	20,00
R3P2-3	Rio Vermelho	Foz do Rio Vermelho	9,0	Lindano	28,44
R3P3-1	Córrego da Onça	Rio Taquari	9,0	ND	-
R3P3-2	Córrego da Onça	Rio Taquari	9,0	ND	-
R3P3-3	Córrego da Onça	Rio Taquari	9,0	ND	-
R3P4-1	Rio Coxim	Foz doRio Coxim	9,0	ND	-
R3P4-2	Rio Coxim	Foz doRio Coxim	9,0	ND	-
R3P4-3	Rio Coxim	Foz doRio Coxim	9,0	ND	-
R3P5-1	Rio Itiquira	Faz Porto Seguro	9,0	ND	-
R3P5-2	Rio Itiquira	Faz Porto Seguro	9,0	ND	-
R3P5-3	Rio Itiquira	Faz Porto Seguro	9,0	ND	-
R3P6-1	Rio Piquiri	Montante do rio Correntes	9,0	ND	-
R3P6-2	Rio Piquiri	Montante do rio Correntes	9,0	ND	-
R3P6-3	Rio Piquiri	Montante do rio Correntes	9,0	ND	-
R3P7-1	Rio Correntes	UHE Ponte da Pedra	9,0	ND	-
R3P7-2	Rio Correntes	UHE Ponte da Pedra	9,0	ND	-
R3P7-3	Rio Correntes	UHE Ponte da Pedra	9,0	ND	-
R3P3T-1	Rio Taquari	Rio Taquari	9,0	ND	-
R3P3T-2	Rio Taquari	Rio Taquari	9,0	ND	-
R3P3T-3	Rio Taquari	Rio Taquari	9,0	ND	-
R3P3T-extra	Rio Taquari	Rio Taquari	9,0	ND	-

PS = peso seco, ND = não detectado

Nos sedimentos dos rios, a procura de praguicidas ficou reservada aos organoclorados, devido ao maior tempo de persistência e, principalmente os hidrofóbicos, que por sua baixa solubilidade na água tendem a se agregar as partículas em suspensão dos rios e se depositarem em seu leito, ou serem arrastados pelas altas vazões nas épocas chuvosas.

As amostras de sedimento dos rios, foram preservadas em freezer e puderam ser processadas no Laboratório de Qualidade Ambiental da UFMS. A extração por fluído supercrítico, utilizada nas amostras de sedimento dos rios, foi um processo rápido, de fácil operação, usando apenas 24,9 mL da mistura de solventes, para cada amostra.

A maioria dos extratos resultantes das extrações apresentou forte coloração, devido às substâncias orgânicas presentes, principalmente nos sedimentos argilosos. As amostras foram processadas, através de cartuchos contendo sulfato de sódio anidro para retirar qualquer indício de umidade.

Foi realizado o *cleanup* da amostra, utilizando florisil, mas a coloração não diminuiu. Poder-se-ia utilizar um tipo apropriado de filtração, ou o tratamento com meio ácido/base, mas foi conveniente não se utilizar desses meios pois alguns dos praguicidas poderiam ser retidos, juntamente com as substâncias que promoviam a coloração da amostra.. Com a concentração do extrato à 1 mL, as amostras tiveram as colorações aumentadas ainda mais.

O Lindano foi o único princípio ativo detectado nas amostras de sedimentos dos rios, ocorrido em três pontos diferentes:

- No rio São Lourenço, na seção em frente a fazenda São José do Borireu, nas concentrações de 34,63; 37,89 e 71,11 $\mu g.kg^{-1}$ de amostra seca, nas três camadas subseqüentes respectivamente;
- Na foz do Rio Vermelho, nas concentrações de 35,56; 20,00 e 28,44 $\mu g.kg^{-1}$ de amostra seca, nas três camadas subseqüentes, respectivamente;
- No foz do Rio Negro (Paraguai), na primeira camada, na concentração de 20,44 $\mu g.kg^{-1}$ de amostra seca.

Na amostra de sedimento do Rio São Lourenço, rota 2, a quantidade de Lindano foi aumentando proporcionalmente, com a profundidade das fatias de amostra. Já na amostra de sedimento do Rio Vermelho, rota 3, as variações não foram lineares, e na amostra do Rio Negro, somente foi detectado Lindano, na primeira camada. Em todas as amostras, as concentrações encontradas estão acima do nível 2 da Resolução CONAMA Nº 344, onde prevê-se um provável efeito adverso à biota . Com estas concentrações e conforme o Art. 7º,

inciso II- o material cuja concentração de qualquer dos poluentes exceda o nível 2 somente poderá ser disposto mediante previa comprovação técnico-científica e monitoramento do processo e da área de disposição, de modo que a biota desta área não sofraefeitos adversos superiores àqueles esperados para o nível 1, não sendo aceitas técnicas que considerem, como princípio de disposição, a diluição ou a difusão dos sedimentos do material dragado.

O praguicida Lindano é um composto organoclorado de alta persistência no meio ambiente, com meia vida na água acima de 400 dias, grandemente distribuído no ambiente, sendo proibido no Brasil. O transporte a longas distâncias do lindano é evidenciado pela sua presença no Ártico, onde nunca foi usado. A maior parte deste composto no ambiente encontra-se na água, embora uma quantidade significativa esteja no solo/sedimento e algum, no ar. Bioacumula-se na flora e fauna sendo responsável por uma grande variedade de efeitos toxicológicos, como alterações nos sistemas endócrino e reprodutor. Pode ser neurotóxico, imunotóxico e carcinogênico (LARA, 1996).

Pode-se deduzir que não existia praguicidas nas amostras de sedimentos dos rios da BAP, além do Lindano. Também existe a possibilidade da perda de outros praguicidas, durante o processo de secagem, de destorroamento e classificação de granulometria, por volatilização, degradação ou decomposição fotoquímica.

O Lindano, é utilizado como princípio ativo de produtos utilizados para combater piolhos e pulgas. Seu uso prolongado causa danos no fígado e, por isso, recomenda-se que sejam aplicados por pouco tempo, o que parece difícil para crianças que freqüentam locais infestados por tais pragas.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos durante a pesquisa deste trabalho, permitem emitir as seguintes conclusões:

- Não houve detecção de princípios ativos de agrotóxicos nas amostras de água e sedimento dos locais onde foram retiradas, entre os rios estudados, como o Rio Aquidauana , o Rio Miranda e o Rio Paraguai, utilizados para captação de água para tratamento. Mas como prevê a Portaria 518/2004, os resultados obtidos sugerem a necessidade de monitoramento das águas brutas de abastecimento.

- comprova-se a existência de praguicidas, em águas dos rios do Planalto, que circunvizinham áreas usadas para agricultura. As contaminações se tornam evidentes durante a época de plantio, isto é, de novembro a abril no centro-oeste e, principalmente, quando há chuva, como evidenciado na rota 3, pela presença de Heptacloro epóxido nas coletas na foz do Rio Coxim com a concentração de 0,39$\mu g.L^{-1}$ para a amostra pontual e 0,26$\mu g.L^{-1}$ para a amostra composta , no Rio Piquiri a montante do Rio Correntes na concentração de 0,21 $\mu g.L^{-1}$ e no Rio Correntes, na seção em frente ao UHE Ponte da Pedra, na concentração de 0,62 $\mu g.L^{-1}$ e a montante da foz do Rio Piquiri, na concentração de 0,39 $\mu g.L^{-1}$. Também foi detectado o princípio ativo Prometrina na concentração de 0,15 $\mu g.L^{-1}$ no Rio Correntes, na seção em frente ao UHE Ponte da Pedra.

- Também houve comprovação de praguicidas nas águas do Rio Cuiabá na seção em frente a Fazenda São João, onde foi detectado os princípios ativos Prometrina (38,64 $\mu g.L^{-1}$ na amostra pontual e 7,55 $\mu g.L^{-1}$ na amostra composta), Diazinon (1,77 $\mu g.L^{-1}$ na amostra pontual e 0,35 $\mu g.L^{-1}$ na amostra composta), p,p' DDE (14,65 $\mu g.L^{-1}$ na amostra pontual e 0,78 $\mu g.L^{-1}$ na amostra composta) e o,p' DDE (6,29 $\mu g.L^{-1}$ na amostra pontual). No Rio São Lourenço também foi constatado o princípio ativo Prometrina (2,98 $\mu g.L^{-1}$ na amostra pontual e 0,18 $\mu g.L^{-1}$ na amostra composta), além de p,p' DDE (0,78 $\mu g.L^{-1}$ na amostra pontual).

- o princípio ativo Heptacloro epóxido encontrado no Rio Coxim, no Rio Piquiri e no Rio Correntes, assim como o princípio ativo de DDE, encontrado no Rio Cuiabá, estão com as concentrações acima dos valores máximos permitidos pelo CONAMA Nº 20 para águas da classe 2, que são respectivamente de 0,1 $\mu g.L^{-1}$ para o Heptacloro epóxido e 1,0 $\mu g.L^{-1}$ para o DDT. Os princípios ativos Diazinon e Prometrina não constam na legislação sobre águas do Brasil.

- apesar de existir a possibilidade da presença de praguicidas nas águas de rios utilizados para captação e tratamento de água para consumo humano, existem legislações indicando padrões de potabilidade com valores máximos permitidos também para praguicidas.

- mesmo proibidos em algumas partes do mundo, alguns princípios ativos como DDT, Lindano e Heptacloro epóxido ainda são usados em aplicações de praguicidas em lavouras. Os resultados obtidos nos rios Cuiabá e São Lourenço podem comprovar esses usos. Não se sabe como são adquiridos e se fazem parte de algum tipo de produto comercial, mesmo que contrabandeado.

- nos sedimentos existem praguicidas de maior persistência e pouca solubilidade, arrastados pelas águas oriundas de drenagem pluvial do solo das áreas de plantação para os rios do Planalto. Grande parte dos praguicidas de vida média-longa são pouco ou quase insolúveis em água e, assim sendo, quando carreados para as águas dos rios a tendência é de se depositarem no sedimento.

- Comprova-se a presença de praguicida, nas amostras de sedimentos. O princípio ativo Lindano foi detectado no sedimento de três rios. No Rio São Lourenço, na seção em frente a Fazenda São José do Borireu, nas três camadas subsequentes do perfil amostrado, nas concentrações de 34,63 $\mu g.kg^{-1}$, 37,89 $\mu g.kg^{-1}$ e 71,11 $\mu g.kg^{-1}$ de amostra seca. Na foz Rio Vermelho, , nas três camadas subsequentes do perfil amostrado, nas concentrações de 35,56 $\mu g.kg^{-1}$, 20,00 $\mu g.kg^{-1}$ e 28,44 $\mu g.kg^{-1}$ de amostra seca e no Rio Negro, na primeira camada, na concentração de 20,44 $\mu g.kg^{-1}$de amostra seca.

- existem praguicidas nos sedimentos, onde uma cadeia alimentar, indo dos organismos bentônicos aos peixes e em seguida, às aves aquáticas e ao homem, formam um nível trófico.

As conclusões finais do estudo sugerem as recomendações abaixo:

- as amostras devem ser processadas o mais rápido possível, evitando a possibilidade de degradação de qualquer tipo de praguicida presente, durante os processos de extração, de concentração e de injeção, para as amostras de água.

- evitar a manipulação das amostras de sedimentos, diminuindo a possibilidade da perda dos praguicidas presentes, por processos de lixiviação, volatilização e degradação. As extrações de praguicidas dos sedimentos podem ser realizadas diretamente na amostra bruta.

- seja utilizado o *manifold* com membrana de 90mm de diâmetro, para facilitar a filtração das amostras de água no caso de amostras com boa quantidade de sólidos em suspensão. As amostras de água dos rios da BAP, possuem tipos diferentes de partículas em suspensão que vão desde o silte até matéria orgânica.

- controle mais rígido por parte dos órgãos fiscalizadores para a compra, manipulação e aplicação de praguicidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABQ – Associação Brasileira de Química. Seção Regional de São Paulo. *Curso - Análise de Resíduos de Pesticidas*. São Paulo: Instituto de Química/USP – Instituto Adolfo Lutz, 1997.

AGA. *Manual de Espectometria de Massas*. São Paulo: AGA S.A., 2004.

AGROL. *Definição e Classificação dos Agrotóxicos*. <www.agrol.com.br/pg_intoxicacao_agrotox.php3> Acessado em: 14/01/2003.

AGUDO, E. G. *Guia de coleta e preservação de amostras de água*. São Paulo/SP: CETESB.1987, 150p.

ALMEIDA, W. F. Perigos e Precauções na Utilização de Agrotóxicos. In: *Revista da Organização Mundial de Saúde*. agosto-setembro, 1984.

APHA, AWWA; WPCF. *Standard Methods for the Examination os Water ant Wastewater*. 20th edition, Washington, 1998.

ASPELIN, A. L.; GRUBE, A. H.; TORLA, R. *Pesticide industrial Sales and usage: 1990-1991 marked stimates*. Washington: EPA, 1992.

BRASIL / MMA / PNMA. *Plano de Conservação da Bacia do Alto Paraguai - Pantanal - PCBAP*. Volume 2, Tomo 2 - Hidrossedimentologia, Projeto Pantanal, 1997.

BRASIL. *Lei Federal nº 7802*. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 1989.

BRASIL. *PORTARIA 518*. Brasília: Ministério da Saúde, 2004

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução *CONAMA Nº 20, de 18/06/1986.* Brasília-DF. 1986.

CARVALHO, N. O. *Hidrossedimentologia Prática*. Rio de Janeiro/RJ: CPRM, 1994.

CARVALHO, Silvio. Cuidado! Perigo no campo. *Jornal A Gazeta*, Cuiabá, MT. 14 nov. 2002. Caderno Terra & Criação, p. 1-2.

CASTRO, M. B. *Perturbardores Endócrinos Ambientais: Uma Questão a ser Discutida.*Revista Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 7 nº 1-jan/mar e nº 2-abr/jun, 2002.

CIÊNCIA HOJE. Revista – *Defensivos Agrícolas*. n.º 4, 1986.

COLLINS, C. H. *Introdução a Métodos Cromatográficos*. Campinas: Editora da UNICAMP, 1994.

DOLRES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. *Química Nova*. v. 24, 2001.

EPA. *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846)*. Estados Unidos: Evironmental Protection Agency – EPA, 1997.

EXTOXNET - EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. *Ecological Effects*. Ithaca: Cornell University, Michigan State University, Oregon State University and University of California, 2001a.
<http://pmep.cce.cornel.edu> Acessado em: 14/01/2003

EXTOXNET - EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. *Manifestations of Toxic Effects*. Ithaca: Cornell University, Michigan State University, Oregon State University and University of California, 2001b.
<http://pmep.cce.cornel.edu> Acessado em: 14/01/2003

EXTOXNET - EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. *Entry and Fate of Chemicals in Humans*. Ithaca: Cornell University, Michigan State University, Oregon State University and University of California, 2001c.
<http://pmep.cce.cornel.edu> Acessado em: 14/01/2003

FARIA, C. MS usa agrotóxico contrabandeado. *Jornal Correio do Estado*, Campo Grande, MS. 21 out. 2002. Caderno Rural, p. 8.

FAY, E. F.; SILVA, C. M. M. de S.; MELO, I. S. Degradação abiótica de xenobióticos. In: *Microbiologia Ambiental*. Jaguariúna: EMBRAPA, CNPMA, 1997. 440 p. p. 125-140.

FODOR-CSORBA, K. Chromatografic Methods for the Determination os Pesticides in Foods. *Journal of Chromatography*. n.º 624, 1992.

FRIGHETTO, R. T. S. Impacto ambiental decorrente do uso de pesticidas agrícolas. In: *Microbiologia Ambiental*. Jaguariúna: EMBRAPA, CNPMA, 1997. 440 p. p. 415-438.

FUNASA – Guia de vigilância epidemiológica – Intoxicações por agrotóxicos. Brasília, 2001.

GAYNOR, A. *A contaminação do solo com pesticidas*. Perth: The University of Western Australia, <www.jbmoura.hpg.ig.com.br/AU/AU3/AU3pesticidas.html> Acessado em: 30/03/2004.

GODDUHN, A.;DUFFY, L. K. "*Multi-generation health resks of persistent organic pollution in the far north: use of the precautionary approach in Stockholm Convention*". Environmental Science & Policy, v. 6, 2003, p. 341-353.

GORING, C. A. I.; LASKOWSKI, D. A.; HAMAKEN, J. W.; MEIKLE, R. W. Principlis of pesticide degradation in soil. In: HAQUE, H.; RIZWANUL; FREED, V. H., ed. *Environmental dynamics of pesticides*. New York: Plenum Press, 1975.

HOLUM, J. R. *Topics and terms in environmental problems*. New York: John Wiley & Sons, 1977.

HOYER, A. P.; JORGENSEN, T.; BROCK, J. W.; GRANDJEAN, P. Organochlorine Exposure and Breast Cancer Survival. *Journal of Clinical Epidemiology*. n.º 53, 2000.

IPH. *Regionalização do Alto Paraguai*. Porto Alegre: Eletrobrás, v. 2, 1994.

LANÇAS, F. M. Fluidos Supercríticos. In: *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento*, 2003, p. 12-15.

LARA, W. H.; BATISTA, G. C. *Revista Química Nova*. n.º 15, 1996.

LARINI, L.. *Toxicologia os praguicidas*. 1 ed. São Paulo: Manole, 1999, 330p.

MANAHAN, S. E. *Environmental chemistry*. Boca Raton: Lewis Publishers, 6 ed., 1994.

MARQUES, D. M.; CYBIS, L. F. Q. Qualidade das águas e dos sedimentos. *In: BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal*. Plano de Conservação da Bacia do Alto Paraguai – PCBAP. Diagnóstico dos Meios Físicos, Bióticos, Hidrosedimentologia do Alto Paraguai. Brasília, 1997, v. 2, t. 2-b, p. 387-462.

MARTINS E. M.; COIADO E. M. Produção de sedimentos em microbacia cultivada com cítros. *In*: *Caracterização quali-quantitativa da produção de sedimentos*. Santa Maria: ABRH, 2001.

MATO GROSSO DO SUL. *DELIBERAÇÃO CECA/MS N°003*. Campo Grande: Conselho Estadual de Controle Ambiental (CECA), 1997.

MARTINS, M. A. *Agrotóxicos.* <www.riosdobrasil.com.br> Acessado em: 26/08/2001.

MATTHESS, G.;ISENBECK, M.; PEKDEGER, A.; SCHENK, D.; SCHRÖTER, J. *Der stoftransportim grumdasser und wasserchutzgebiesrichtlinie.* Berlim: Börnmer, 1994, 181p.

MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. *Microbiologia ambiental*. Jaguariúna: EMBRAPA, CNPMA, 1997, 440p.

MONTEIRO, R. T. Degradação de Pesticidas. In: *Microbiologia Ambiental*, 1997. Jaguariúna: EMBRAPA, CNPMA, 1997. 440 p. p. 107-124.

NOWELL, L. H.; CAPEL, P. D.; DILEANIS, P. D. *Pesticides in stream sediment and aquatic biota: distribution, trends and governing factors*. Florida: Lewis Publishers, 1999, 1001p.

OLIVEIRA, E. Venda irregular de defensivos. *Jornal Correio do Estado*, Campo Grande, MS, 21 out. 2002. Caderno Economia, p. 7a.

OLIVEIRA, G. Relatório de andamento do projeto *Respostas ecológicas de longo prazo a variações plurianuais das enchentes no Pantanal Mato-Grossense*. <www.cpap.embrapa.br/peld/index.html> Acessado em: 21/02/2004.

OLIVEIRA, M. A. G.; DORES, E. F. G. C. Níveis de praguicidas organoclorados no leite materno de uma população de Cuiabá-Mato-Grosso. *Pesticidas. Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. Curitiba. v.8, p. 77-90. jan/dez. 1998.

PADOVANI, C. R. *Monitoramento hidrossedimentológico*. Relatório 2000 – CNPq/PELD. Corumbá: EMBRAPA-PANTANAL. <http://www.icb.ufmg.br/~peld/home.html> Acessado em 03/04/2003.

PAULINO, S. R. *A indústria de pesticidas agrícolas no Brasil, dinâmica inovativa e demandas ambientais*. Campinas: Dissertação de Mestrado – UNICAMP, 1993.

QUAGLIANO, J. V; VALLARINO, L. M. *Química*. 3ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois,1979. 173p.

RIBEIRO, M. L. *Remoção de compostos orgânicos de águas por ultra e nanofiltração em membranas poliméricas.* Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado – INPHI-UFRGS, 2002.

RIEDER, A. CASTRO e SILVA, E.; MORAES, M. P. L. Avaliação de risco à saúde e ambiente atribuído a pesticidas. *In: ENCONTRO ANUAL DA SEÇÃO BRASILEIRA DA INTERNACIONAL ASSOCIATION FOR IMPACT ASSESSMENT – IAIA*, 4., 20 a 23 de agosto de 1995, Belo Horizonte, MG. Anais. Belo Horizonte: Comitê Regional de Minas Gerais/Gráfica e Editora Cultura, 1995. p.357-364.

RÜEGG, E. F.; PUGA, F. R.; MARTINS DE SOUZA, M. C.; ÚNGARO, M. T. S.; FERREIRA, M. S.; YOKOMIZO, Y.; ALMEIDA, W. F. *O impacto dos agrotóxicos sobre o ambiente, a saúde e a sociedade*. São Paulo: Ícone Ltda., 1986. 441p.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. Persistência e biomagnificação de moléculas xenobióticas. In: *Microbiologia Ambiental*, 1997. Jaguariúna: EMBRAPA, CNPMA, 1997. 440 p. p. 67-105.

SILVA, J. A. S. *Desenvolvimento de metodologia para análise de pesticidas organoclorados em milho*. Campo Grande: Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2002.

TUCCI, C. E. M. Potencial impacts and develoment of the Pantanal. In: *International Symposium Hidrological and Geochemical Process in Large Scale River Basin*. Manaus, 1999.

TUCCI, C. E. M. *Bacias brasileiras do rio da Prata: avaliações e propostas*. Brasília: ANA, 2001.

VIEIRA, L. M.; GALDINO, S. Emprego de pesticidas na agropecuária da Bacia do Alto Paraguai e potencial de contaminação do Pantanal. In: *II Encontro Internacional de Integração Técnico-Científica para o Desenvolvimento Sustentável do Cerrado e Pantanal*. Eixo Temático 3 – Monitoramento e Gestão dos Recursos Naturais. Corumbá/Ladário: UCDB, UFMS, UNIDERP, IESPAN, Universidade Estácio de Sá, EMBRAPA, Objetivo-Corumbá, 2002.

VIEIRA, L. M.; GALDINO, S.; PADOVANI, C. R. *Potencial de contaminação do Pantanal por pesticidas utilizados na Bacia do Alto Taquari, MS*. Corumbá: EMBRAPA, n. 16, p.1-5, 1998. Pesquisa em Andamento.

WARE, G. W. *An Introduction to Inseticides*. 3 ed. Tucson: University of Arizona, 1999. <ipmworld.umn.edu/chapters/ware.htm> Acessado em: 11/04/2004.

WILSON JÚNIOR, G.; ANDRADE, R. C. Variações morfológicas e sedimentológicas do trecho da Ilha da Ferradura, no Rio Paraguai. *In: Caracterização quali-quantitativa da produção de sedimentos*. Santa Maria: ABRH, 2001.

ANEXO

Calibration Curve Report
File: c:\saturnws\pes1.mth
Detector: 2000 Mass Spec, Address: 40

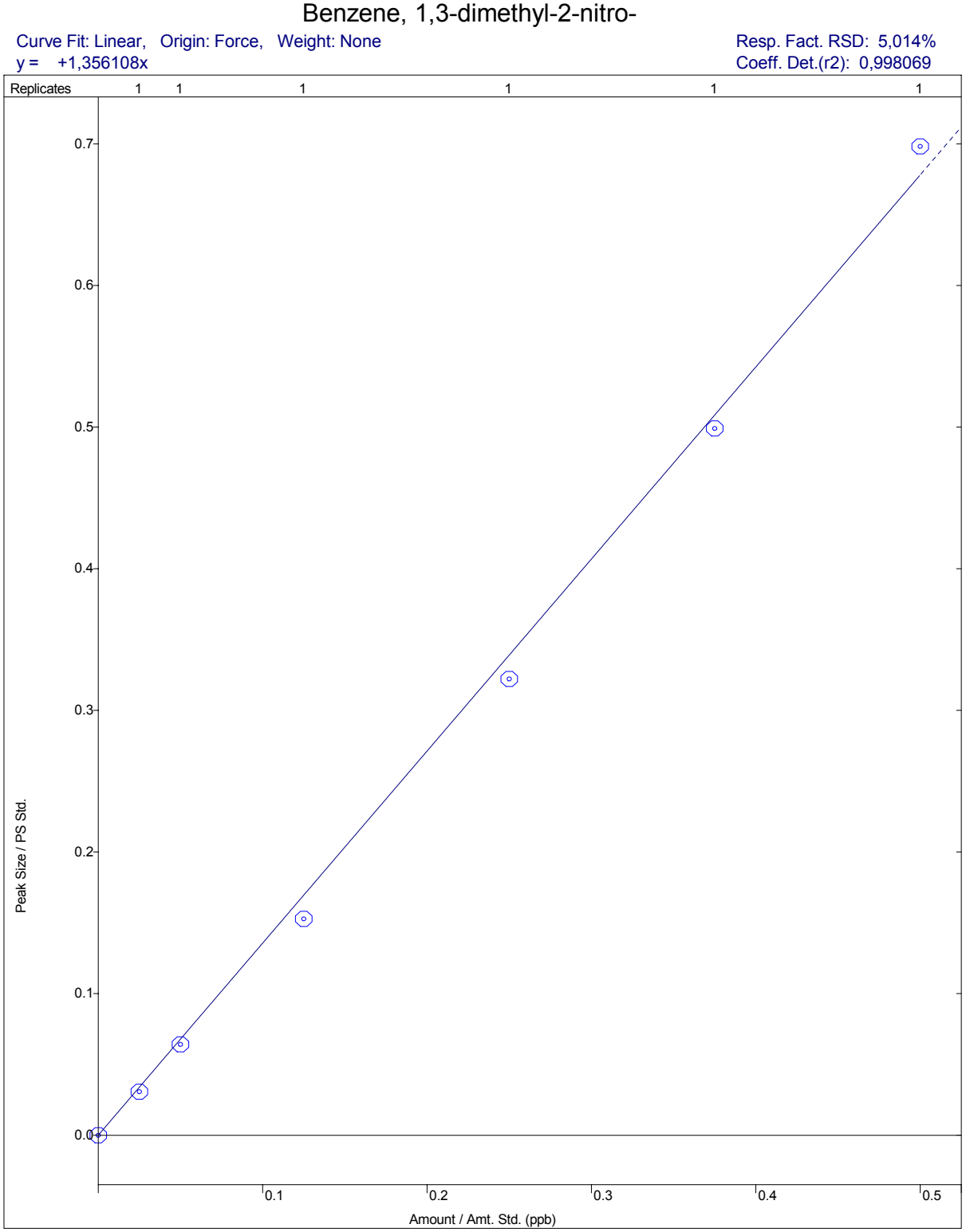

Figura A1. Curva de calibração do padrão surrorgate 1,3 Dimetil 2 Nitrobenzeno.

Calibration Curve Report
File: c:\saturnws\pes 4.mth
Detector: 2000 Mass Spec, Address: 40

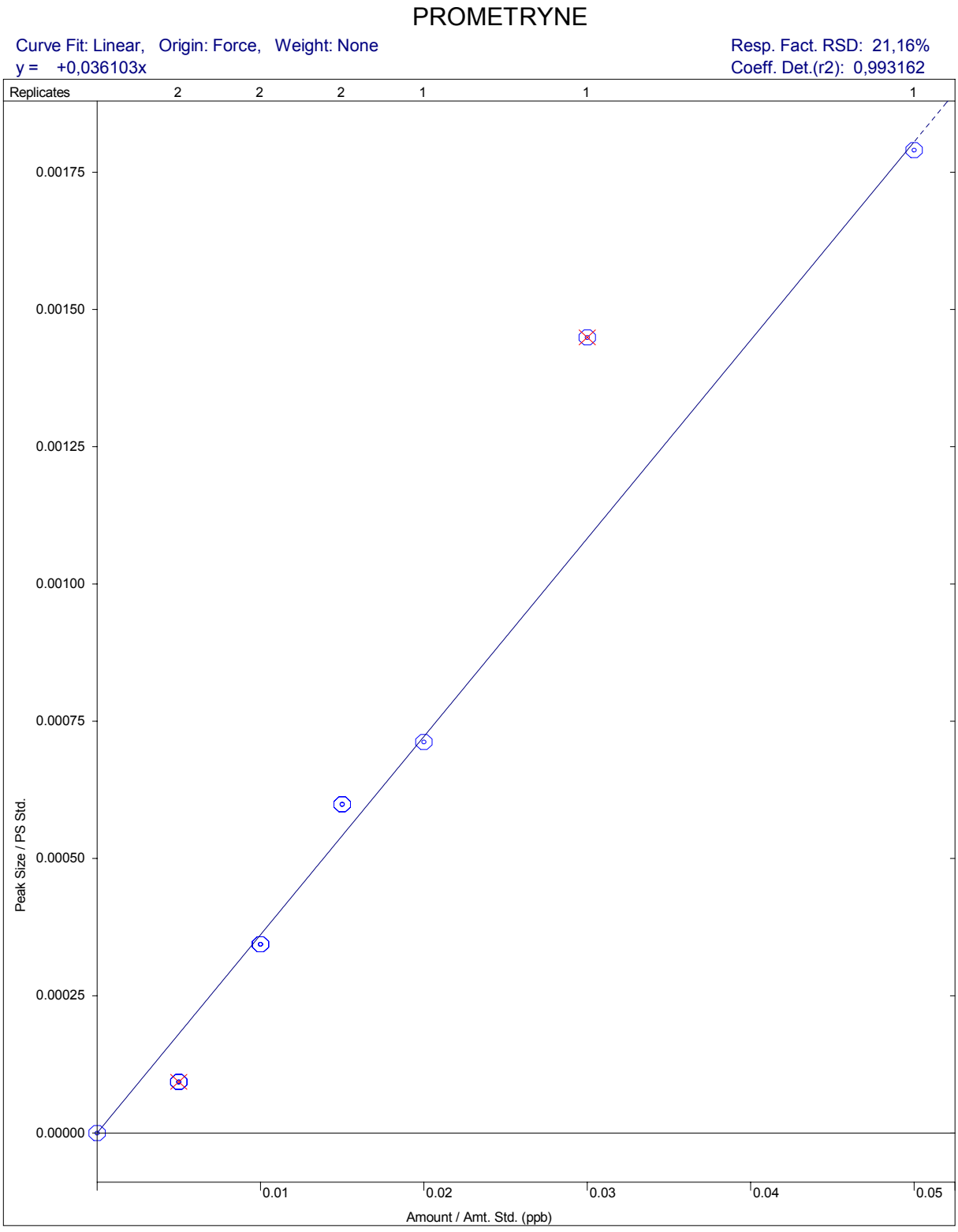

Figura A2. Curva de calibração do principio ativo Prometrina

Calibration Curve Report
File: c:\saturnws\pes 4.mth
Detector: 2000 Mass Spec, Address: 40

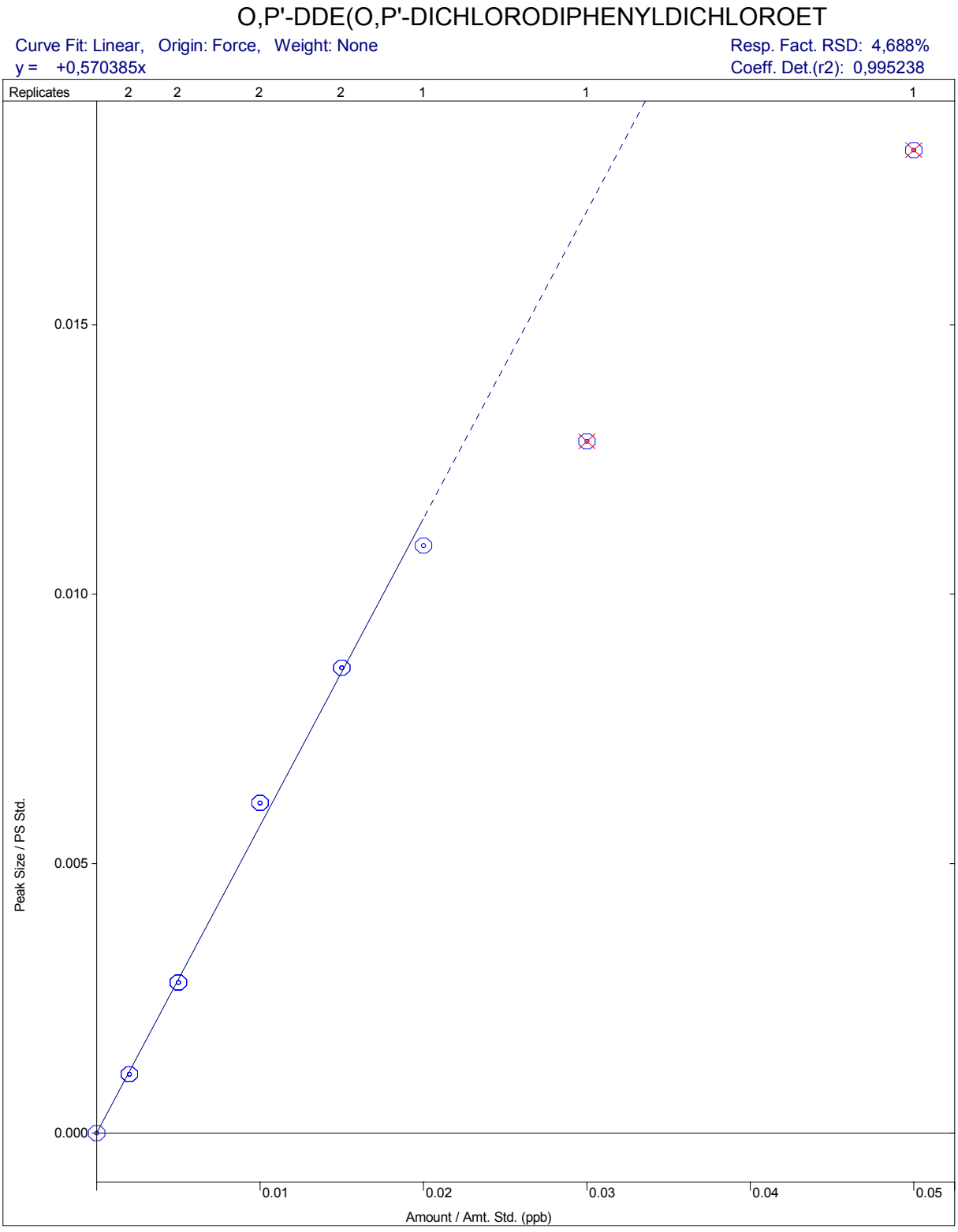

Figura A3. Curva de calibração do principio ativo o,p'DDE.

Calibration Curve Report
File: c:\saturnws\pes 4.mth
Detector: 2000 Mass Spec, Address: 40

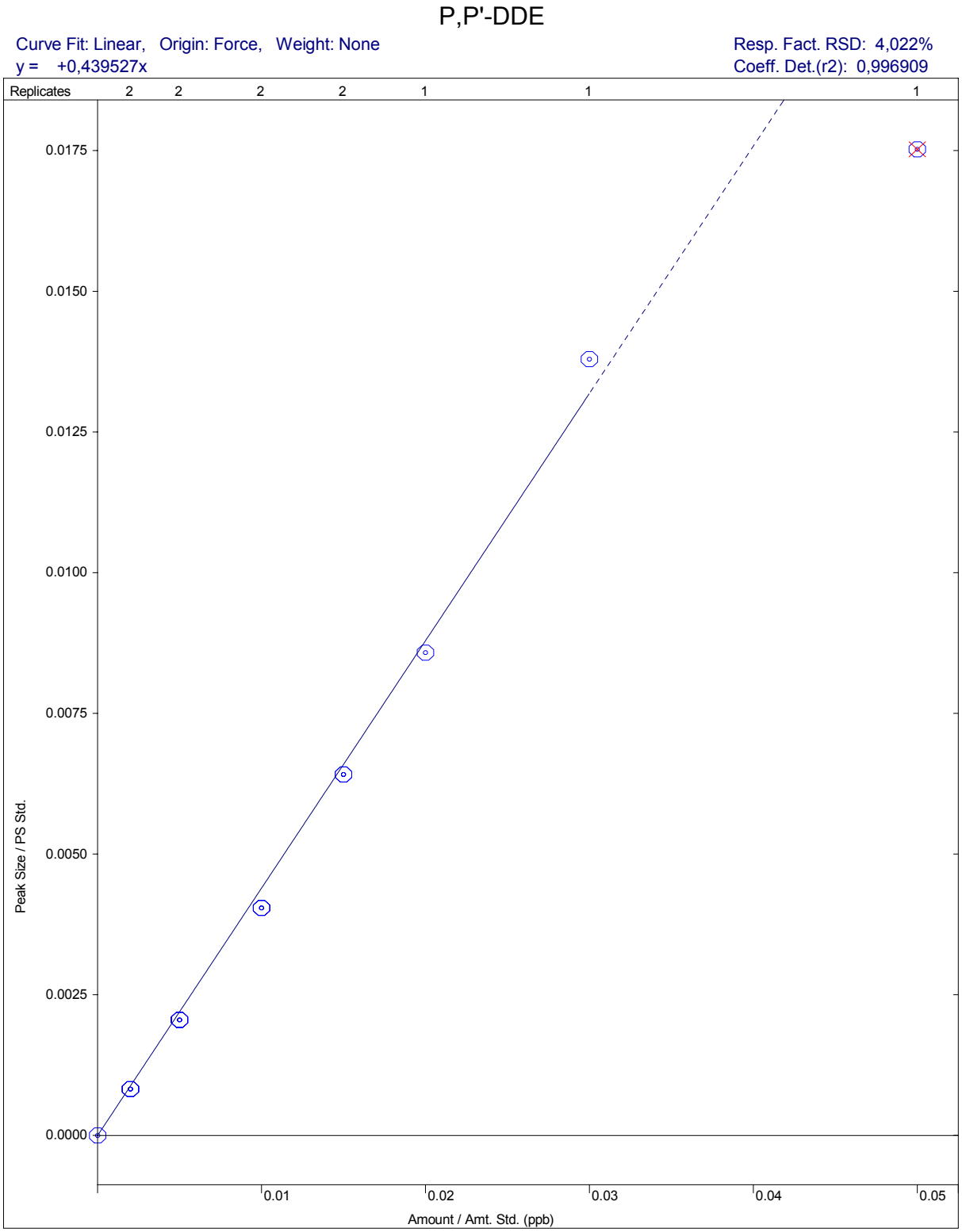

Figura A4. Curva de calibração do principio ativo p,p'DDE.

Calibration Curve Report
File: c:\saturnws\pes 4.mth
Detector: 2000 Mass Spec, Address: 40

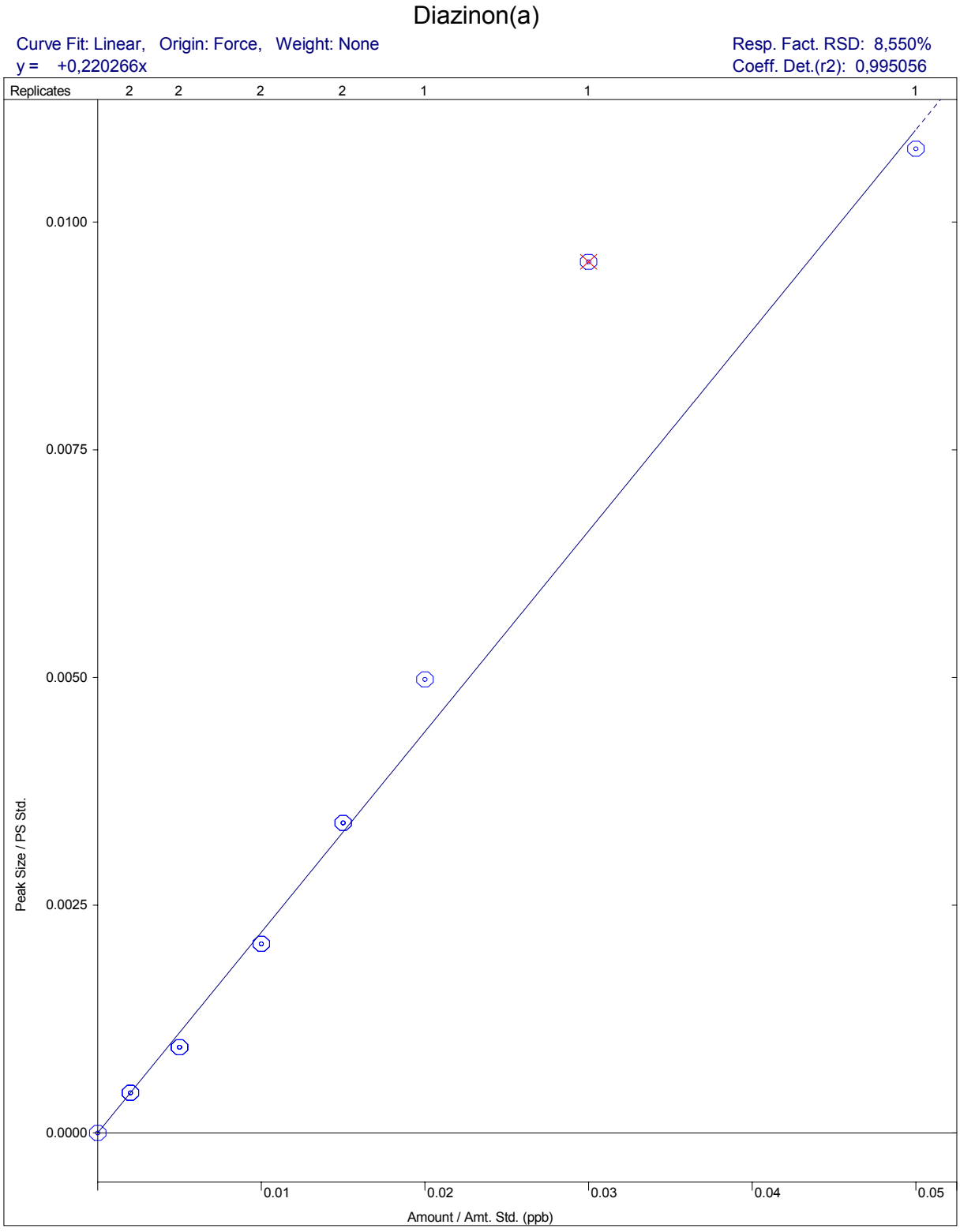

Figura A5. Curva de calibração do principio ativo Diazinon.

Calibration Curve Report
File: c:\saturnws\pes 2.mth
Detector: 2000 Mass Spec, Address: 40

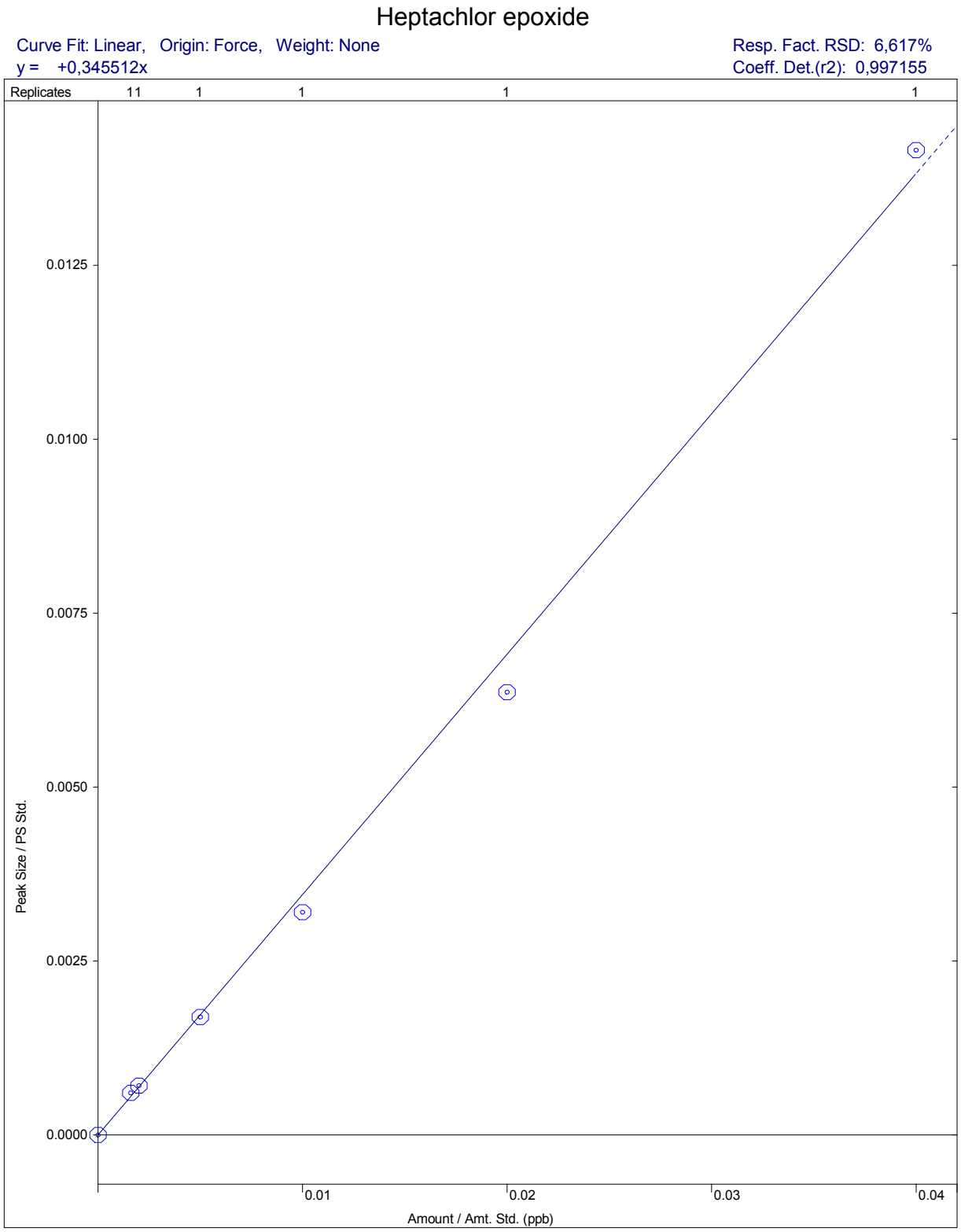

Figura A6. Curva de calibração do principio ativo Heptacloro epóxido

Calibration Curve Report
File: c:\saturnws\pes 2.mth
Detector: 2000 Mass Spec, Address: 40

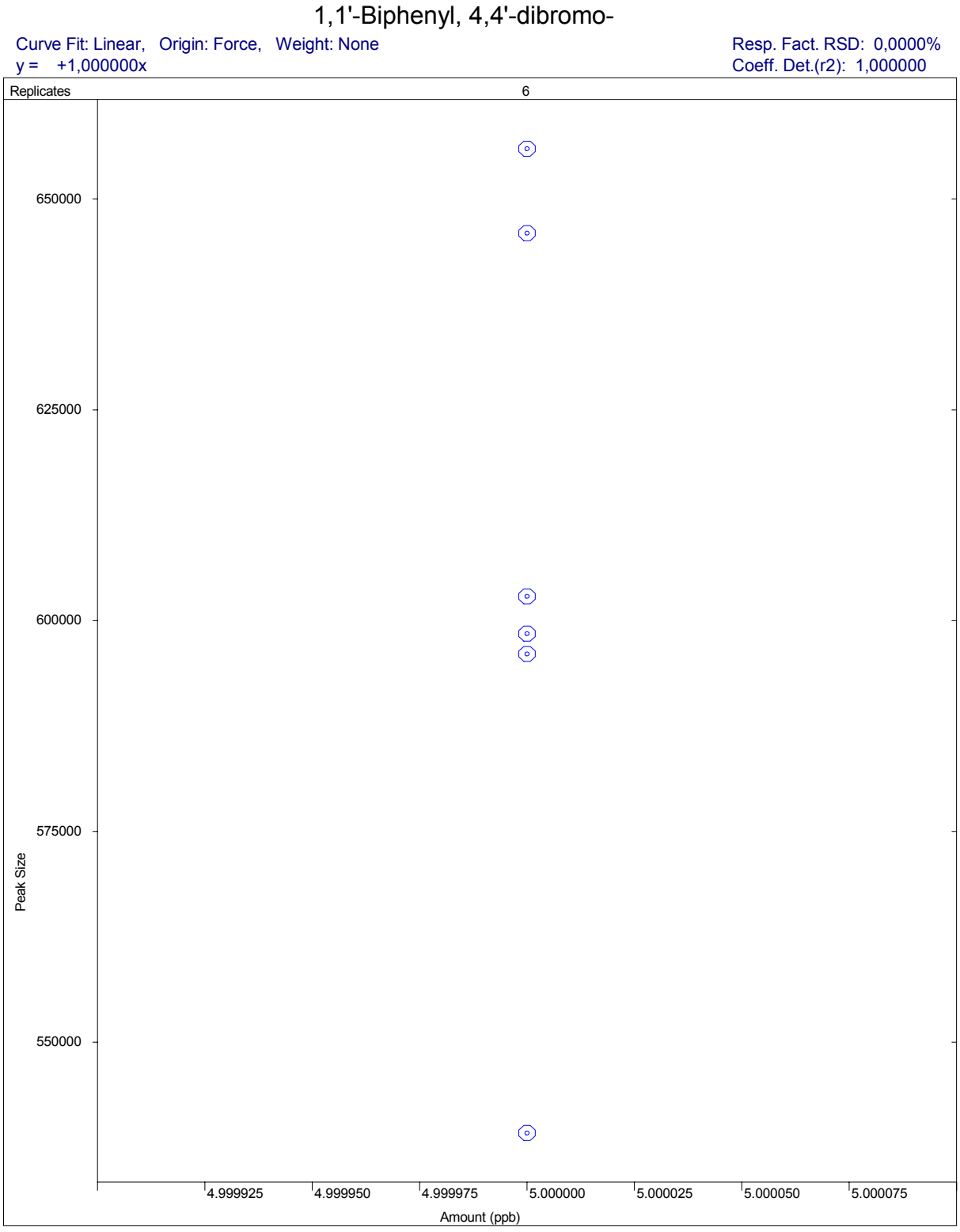

Figura A7. Variações de áreas do padrão interno 4,4 Dibromo 1,1 Bifenil.

Calibration Curve Report
File: c:\saturnws\pes 2.mth
Detector: 2000 Mass Spec, Address: 40

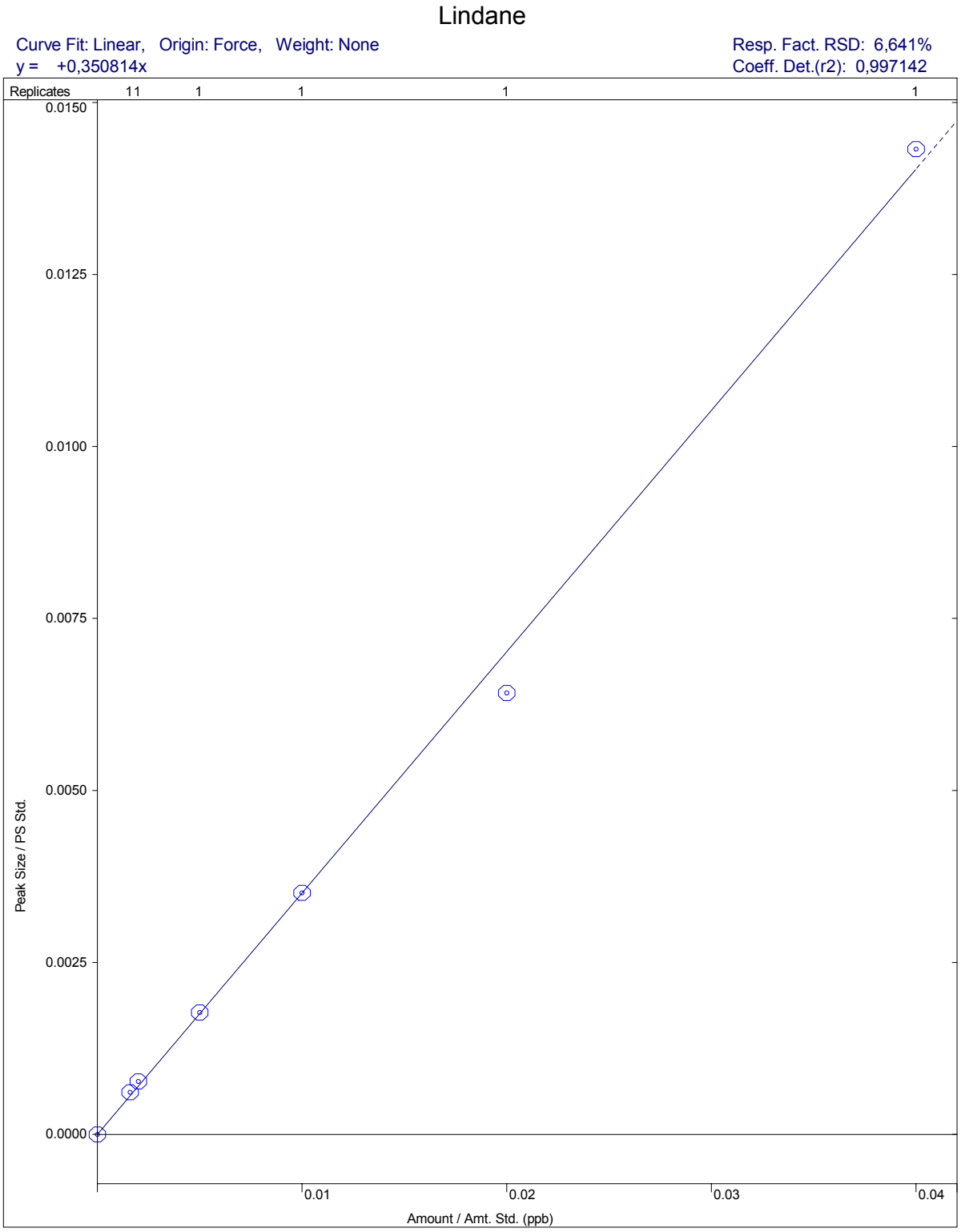

Figura A8. Curva de calibração do princípio ativo Lindano.

Chromatogram Plot

File: c:\saturnws\gef\r3p2-104-03-04.sms
Sample: R3P2-1 Operator: Auugusto
Scan Range: 1 - 1980 Time Range: 0.00 - 23.98 min. Date: 04/03/04 08:32

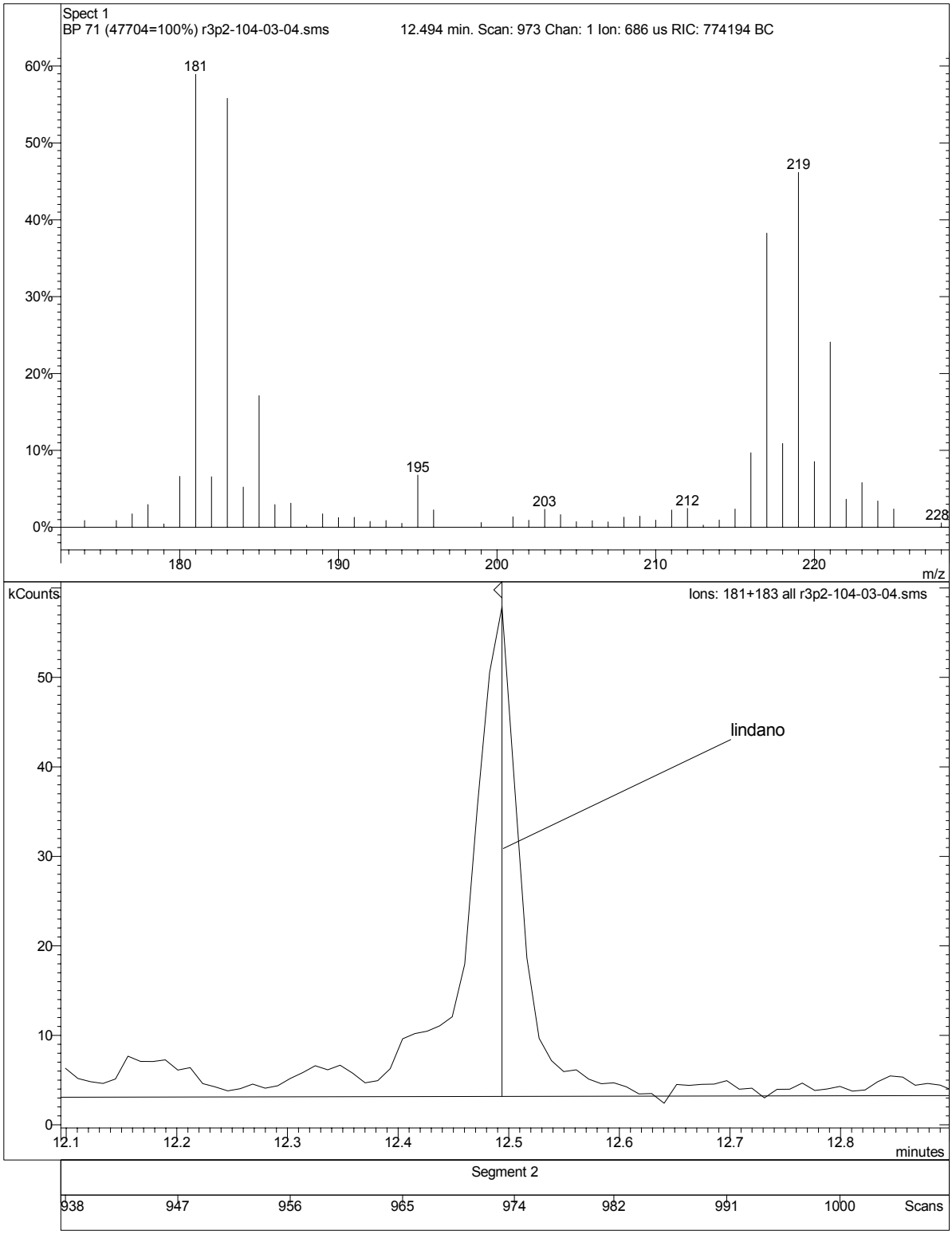

Figura A9. Íons de quantificação e tempo de retenção do princípio ativo Lindano na amostra de sedimento P2, primeira fatia, na Foz do rio Vermelho, rota 3.