



**UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA
AFRO-BRASILEIRA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE ENGENHARIA E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
MESTRADO ACADÊMICO EM SOCIOBIODIVERSIDADE E TECNOLOGIAS
SUSTENTÁVEIS (MASTS)**

ANA ISABEL PINHEIRO

**IMPACTO DOS AGROTÓXICOS NA CONTAMINAÇÃO DA CULTURA DO
MILHO (*Zea mays L.*) E DOS RECURSOS HÍDRICOS DO MUNICÍPIO DE
ACARAPE-CE**

**Redenção-CE
2018**

ANA ISABEL PINHEIRO

**IMPACTO DOS AGROTÓXICOS NA CONTAMINAÇÃO DA CULTURA DO
MILHO (*Zea mays L.*) E DOS RECURSOS HÍDRICOS DO MUNICÍPIO DE
ACARAPE-CE**

Dissertação submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Sociobiodiversidade e Tecnologias Sustentáveis da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Sociobiodiversidade e Tecnologias Sustentáveis.

Área de concentração: Tecnologias e Desenvolvimento Sustentável.
Linha de pesquisa: Tecnologias Sustentáveis

Orientadora: Profa. Dra. Aiala Vieira Amorim

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria A. L. Milhome

Redenção
2018

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Sistema de Bibliotecas da UNILAB
Catalogação de Publicação na Fonte.

Pinheiro, Ana Isabel.

P718i

Impacto dos agrotóxico na contaminação da cultura do milho Zea mays L. e dos recursos hídricos do município de Acarape-CE / Ana Isabel Pinheiro. - Redenção, 2018.
92f: il.

Dissertação - Curso de Sociobiodiversidade E Tecnologias Sustentáveis, Mestrado Acadêmico Em Sociobiodiversidade E Tecnologias Sustentáveis, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Redenção, 2018.

Orientadora: Profa. Dra. Aiala Vieira Amorim.
Coorientadora: Profa. Dra. Maria A. L. Milhome.

1. Milho - Cultivo. 2. Agrotóxicos - Cultivo do milho. 3. Milho - Agrotóxico - Contaminação. 4. Acarape - Recursos hídricos. 5. Milho (Zea mays L.). I. Título

CE/UF/BSCL

CDD 633.15

ANA ISABEL PINHEIRO

**Impacto dos agrotóxicos na contaminação da cultura do milho (zea mays l.)
e dos recursos hídricos do município de Acarape-CE.**

Dissertação apresentada ao Mestrado Acadêmico em Sociobiodiversidade e Tecnologias Sustentáveis (MASTS) da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (Unilab), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Sociobiodiversidade e Tecnologias Sustentáveis.

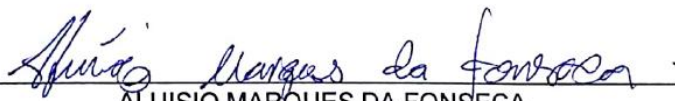
Aprovada em: 03/07/2018

BANCA EXAMINADORA



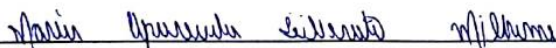
AIALA VIEIRA AMORIM

Universidade da Integração internacional da Lusofonia Afro-brasileira - UNILAB
Presidente



ALUISIO MARQUES DA FONSECA

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-brasileira
Examinador Interno ao Programa



MARIA APARECIDA LIBERATO MILHOME

IFCE – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
Examinador Externo à Instituição

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por toda sabedoria, força, saúde e conhecimento que ele me concedeu durante a realização deste trabalho.

A minha família, em especial aos meus pais Gilson Pinheiro e Seliane Pinheiro, ao meu irmão Kadson Pinheiro, a minha cunhada Ana Vlândia e minha sobrinha Marianne pelo carinho, apoio e pela confiança demonstrada ao longo da minha formação pessoal e profissional.

Ao meu namorado Fábio Eduardo, por todo carinho e confiança demonstrada durante todo esse tempo. Obrigada por sempre querer o melhor para mim.

À Profa. Dra. Aiala Vieira Amorim, pela orientação com destacado zelo, por todo o profissionalismo, carinho e pelos valiosos ensinamentos. Por acreditar em meu potencial e não medir esforços para que este trabalho fosse realizado.

À minha co-orientadora, Profa. Dra. Aparecida Milhome, pela orientação, oportunidade, pela disponibilidade, apoio e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira pela oportunidade da realização do Curso.

A todos os colegas do grupo de pesquisa, em especial ao Rafael Santiago, que tanto contribuiu na execução deste trabalho.

A Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), pelo suporte na realização das atividades de pesquisa deste trabalho, em especial, aos membros do Laboratório de Análises para Certificação de Produtos do Caju (LABCAJU), Crisiana, Cleidiane, Denilson, Vitor Paulo e, em especial ao Rubens Carius, que contribuiu ativamente para a execução deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Acadêmico em Sociobiodiversidade e Tecnologias Sustentáveis por me proporcionarem uma formação sólida durante meu período de formação do curso. Em particular, ao professor Dr. Aluísio Marques da Fonseca por aceitar participar da banca examinadora.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a concretização desta pesquisa.

Às minhas amigas, Brunna Angélica e Sara Jane pela amizade e por estarem presentes nos momentos mais delicados da minha formação.

RESUMO

O uso intenso de agrotóxicos na agricultura produz uma série de consequências negativas para os produtores agrícolas e consumidores. Dessa forma é necessário que sejam avaliados os riscos que estes produtos trazem à saúde humana. Nesse contexto, objetivou-se avaliar o grau de contaminação de corpos hídricos e produtos agrícolas, resultantes do uso de agrotóxicos na agricultura do município de Acarape-CE, Brasil. Para isso, foi realizado um levantamento dos principais agrotóxicos utilizados pelos trabalhadores rurais na região de estudo. A partir deste levantamento, foram coletadas informações sobre as características e as propriedades físico-químicas dos compostos, as quais foram obtidas no banco de dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) e do *Pesticides Properties Database* (PPDB). Para a avaliação do potencial de contaminação dos agrotóxicos identificados, foi utilizado o método GOSS, para águas superficiais. Em seguida, foi feita a coleta de amostras de água e produtos agrícolas cultivados na região. A coleta da água foi realizada na Barragem Assentamento Pompeu da região, em três pontos distintos. O produto agrícola eleito como objeto dessa pesquisa foi o milho (*Zea mays L.*), e deste, foram coletadas três amostras para análise. Depois das coletas, foram realizadas as análises experimentais, aplicando os métodos de preparo e extração de resíduos de amostras de água e amostras de milho. Para a extração das amostras de água, foi empregado o método de Microextração em Fase Sólida (SPME); para a preparação e extração de amostras do milho, foi utilizado o método QuEChERS (*quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe*). Esses métodos foram utilizados associada a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS), para a detecção de resíduos de agrotóxicos. De acordo com os resultados, foram detectados os compostos metalaxil e trifloxistrobina nas amostras de milho analisadas. Para o metalaxil, foram identificados valores de concentração maiores que o Limite Máximo de Resíduo (LMR) para o milho, porém, o consumo diário menor que o valor da Ingestão Diária Aceitável (IDA). Enquanto que, para a trifloxistrobina foram identificadas concentrações muito próximas do LMR para o milho e consumo diário per capita significativamente menor que o valor do IDA para esse composto. Esses compostos produzem efeitos de toxicidade crônica relevantes no homem e, portanto, devem ser objetos de monitoramento. Em relação à análise de resíduos de agrotóxicos em matriz aquosa, não foi detectado nenhum resíduo.

Palavras-chave: Índice GOSS; QuEChERS; SPME; Cromatografia Gasosa; Agrotóxicos; Milho.

ABSTRACT

The intense use of agrochemicals in agriculture produce a series of negative consequences for farmers and consumers. In this way, it is necessary to evaluate the risks that these products bring to human health. In this context, the objective was to evaluate the degree of contamination of water bodies, and agricultural products, resulting from the use of agrochemicals in agriculture in the municipality of Acarape-CE, Brazil. For this, a survey of the main agrochemicals used by rural workers in the study region was carried out. From this survey, information was collected on the characteristics and physical-chemical properties of the compounds, which were obtained in the database of the National Agency of Sanitary Surveillance (Anvisa) and the Pesticides Properties Database (PPDB). For the evaluation of the contamination potential of the agrochemicals identified, the GOSS method was used for surface water. Then samples of water and agricultural products were collected in the region. The water collection was carried out in the Pompeu Settlement Dam of the region, in three distinct points. The water collection was carried out in a pond of the region, in three distinct points. The agricultural product chosen as the object of this research was maize (*Zea mays* L.), and from this, three samples were collected for analysis. After the sampling, the experimental analyzes were carried out, applying the methods of preparation and extraction of residues of water samples and samples of corn. For the extraction of water samples, the Solid Phase Microextraction method (SPME) was used; for the preparation and extraction of maize samples, the QuEChERS (*quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe*) method was used. These methods were used in association with gas chromatography coupled to mass spectrometry (CG-MS) for the detection of agrochemical residues. According to the results, the metalaxyl and trifloxystrobin compounds were detected in the corn samples analyzed. For metalaxyl, concentration values higher than the Maximum Residue Limit (MRL) for maize and daily per capita consumption less than the value of Acceptable Daily Intake (ADI). Concentrations very close to MRL were identified for trifloxystrobin for maize and daily per capita consumption significantly lower than the ADI value for this compound. These compounds produce relevant chronic toxicity effects in man and, therefore, must be objects of monitoring. Regarding the analysis of pesticide residues in aqueous matrix, no residue was detected.

keywords: GOSS index; SPME, QuEChERS; Gas Chromatography; pesticides; corn.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cultura do milho. A. Folhagens; B. Grãos de milho; C. Espigas de milho. 16	
Figura 2 – Representação do uso de solos e corpos hídricos superficiais do município de Acarape – CE e regiões adjacentes. 48	48
Figura 3 – Etapas do método de extração QuEChERS. 51	51
Figura 4 - Classificação toxicológica - I: extremamente tóxico; II: altamente tóxico; III: medianamente tóxico. 62	62
Figura 5 - Curva analítica do composto Fenitrothion. 91	91
Figura 6 – Curva analítica do composto Trifluralina. 91	91
Figura 7 – Cromatograma e espectro de massa do agrotóxico trifloxistrobina. 92	92
Figura 8 - Cromatograma e espectro de massa do agrotóxico metalaxil..... 92	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pragas e doenças que podem provocar danos na cultura do milho.....	16
Tabela 2 – Taxa de consumo de agrotóxicos e área plantada – Ceará, de 2007 a 2012.	21
Tabela 3 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com a toxicidade.....	24
Tabela 4 – Aplicações dos métodos de preparo de extração SPME e QuEChERS relatadas na literatura.....	41
Tabela 5 – Agrotóxicos analisados por CG-MS modo de aquisição SIM, valores de T_R , massa molar e íons monitorados.....	52
Tabela 6 – Método de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais.....	56
Tabela 7 – Características dos agrotóxicos autorizados para a cultura do milho.	60
Tabela 8 - Limites de detecção e quantificação do método para os agrotóxicos autorizados para o milho com os respectivos LMR's e coeficientes de determinação. .	63
Tabela 9 – Precisão média e recuperação para três níveis de fortificação do método...	64
Tabela 10 – Resultados da análise de agrotóxicos para a matriz milho.	66
Tabela 11 - Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos autorizados para a cultura do milho. (PPDB, 2015).	68
Tabela 12 - Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais por agrotóxicos utilizados no Município de Acarape-CE (Método GOSS).	69
Tabela 13 - Limites de detecção e quantificação do método para os agrotóxicos autorizados para a água com os respectivos LMR's e coeficientes de determinação. ...	71
Tabela 14 - Resultados da análise de agrotóxicos para a água.	72

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral.....	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Cultura do milho	15
3.2 Pragas e doenças na cultura do milho	16
3.3 Aspectos gerais dos agrotóxicos	18
3.4 Classificação e toxicidade dos agrotóxicos.....	21
3.5 Limites máximos de resíduos para agrotóxicos	26
3.6 Contaminação de águas e produtos agrícolas por agrotóxicos	27
3.7 Modelos para estimativa da contaminação de aquíferos	32
3.8 Análise de resíduos de agrotóxicos.....	35
3.8.1 Métodos de preparo da amostra para determinação de resíduos de agrotóxicos	35
3.8.2 Utilização de métodos cromatográficos para determinação de resíduos de agrotóxicos.	42
3.8.3 Parâmetros para validação de métodos cromatográficos	43
4. METODOLOGIA	47
4.1 Caracterização da área de estudo e levantamento de dados.....	47
4.2 Análise de resíduos de agrotóxicos no milho	49
4.2.1 Coleta de Amostras do milho	49
4.2.2 Instrumentação, materiais, reagentes e solventes.....	49
4.2.3 Preparo das soluções analíticas	50
4.2.4 Método de preparação de amostras QuEChERS.....	50
4.2.5 Condições cromatográficas do CG/MS.....	52
4.3 Validação do método QuEchERS/CG-MS para análise multirresíduos em matrizes de milho	53
4.3.1 Seletividade	53
4.3.2 Determinação dos valores de LD e LQ	53
4.3.3 Linearidade das curvas analíticas	53

4.3.4	Precisão	54
4.3.5	Ensaio de fortificação para recuperação (%)	54
4.4	Avaliação do potencial de contaminação de agrotóxicos em corpos hídricos.....	54
4.4.1	Propriedades Físico-químicas dos agrotóxicos	54
4.4.2	Método GOSS – Análise do potencial de contaminação de águas superficiais	56
4.5	Análise de resíduos de agrotóxicos na água	57
4.5.1	Coleta de Amostras de água	57
4.5.2	Extração dos agrotóxicos em água	58
4.5.3	Condições cromatográficas para a análise de água	58
4.6	Validação do método SPME/CG-EM/Ion Trap para análise multirresíduos de agrotóxico em água	58
4.6.1	Seletividade	58
4.6.2	Determinação dos valores de LD e LQ	58
4.6.3	Linearidade das curvas analíticas	59
4.6.4	Precisão	59
4.6.5	Ensaio de fortificação para recuperação (%)	59
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1	Caracterização dos agrotóxicos autorizados para a cultura do milho	60
5.2	Análise de resíduos de agrotóxicos no milho	62
5.2.1	Validação do método QuEChERS/CG-MS	62
5.2.2	Determinação de agrotóxicos em amostras de milho na comunidade de Poço Escuro no município de Acarape-CE.	65
5.3	Avaliação do potencial de contaminação de agrotóxicos em corpos hídricos.....	67
5.3.1	Propriedades físico-químicas dos compostos estudados.....	67
5.3.2	Análise de risco de contaminação de águas superficiais	69
5.4	Análise de resíduos de agrotóxico na água	70
5.4.1	Validação do método SPME/CG-MS/Ion Trap	70
5.4.2	Análise de agrotóxicos em amostras de água na comunidade de Poço Escuro no município de Acarape-CE.	71
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	73
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
	ANEXOS.....	91

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda pela produção alimentícia é responsável pelos elevados índices de produção agrícola associados a alguns países. Dentre esses países, destaca-se o Brasil, que é considerado um dos maiores produtores e exportadores de alimentos agrícolas (OCDE; FAO, 2015).

Uma implicação direta dessa elevada produtividade são as altas taxas do uso de agrotóxicos nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento agrícola, visando preservar a flora da ação danosa de organismos potencialmente nocivos. De fato, desde 2008, o Brasil ocupa o primeiro lugar no ranking associado à utilização de agrotóxicos na agricultura (LONDRES, 2011).

A despeito da elevada quantidade utilizada no país, deve-se levar em consideração, também, a variedade de formulações utilizadas. Conforme dados da ANVISA, existem cerca de 15.000 formulações para 400 agrotóxicos distintos e cerca de 8.000 encontram-se licenciadas no Brasil. Em especial, o município de Acarape-CE possui uma representativa parcela de contribuição no consumo de agrotóxicos, pois possui extensa área de cultivo, através da horticultura (ANVISA, 2017).

Apesar das vantagens relacionadas ao uso de agrotóxicos, tais como o aumento do rendimento na produção, existe uma série de consequências negativas associadas à utilização desses compostos. Essas consequências incluem problemas de saúde agudos e crônicos em humanos, oriundos do consumo de água e alimentos contaminados com agrotóxicos (DEIHIMFARD et al., 2014).

Os problemas de saúde em humanos, associados à exposição a agrotóxicos, podem levar a problemas respiratórios, tais como bronquite, asma e outras anormalidades pulmonares, gastrointestinais, distúrbios musculares e alguns são capazes de afetar o sistema nervoso central, (SANDRI, 2014). Assim, trabalha-se na hipótese de que os agrotóxicos utilizados pelos produtores agrícolas podem produzir uma série de impactos negativos à saúde humana e ao meio ambiente, maiores do que os benefícios associados aos ganhos de produtividade.

Como consequência, existe um crescente interesse entre produtores agrícolas, consumidores e gestores em avaliar os riscos desses produtos químicos para a saúde humana (ESTEVEZ et al., 2012). Uma das alternativas mais promissoras para a avaliação de riscos é a combinação de instrumentos teóricos para avaliação do potencial

de contaminação de agrotóxicos com métodos experimentais para determinação dos resíduos de agrotóxicos presentes na água e em alimentos.

Dentre os instrumentos teóricos utilizados para a estimativa do potencial de contaminação de agrotóxicos, destaca-se o método proposto por Goss (1992) para análise de águas superficiais. Trata-se de um método amplamente difundido e validado, para análise do potencial contaminante de águas superficiais, tendo sido aplicado em uma variedade de cenários agrícolas, por diversos pesquisadores (DORES; FREIRE., 2001; FERRACINI et al., 2001; FILIZOLA et al., 2002; PRIMEL et al., 2005). A aplicação desse método é relevante para o município de Acarape- CE, que detém grandes mananciais, como o açude Acarape do Meio. Além disso, é um método simples, barato e representa uma boa aproximação, permitindo fornecer uma quantidade significativa de informações preliminares sobre os riscos existentes nas práticas agrícolas.

Apesar das vantagens, os métodos teóricos ainda representam estimativas e possuem alto teor de subjetividade, devendo ser complementados com métodos experimentais para a determinação de resíduos de agrotóxicos. Os métodos experimentais envolvem basicamente duas etapas principais, a extração e a detecção de resíduos de agrotóxicos. Esses métodos analíticos sofreram avanços significativos em um curto período de tempo.

De fato, métodos tradicionais de análise de resíduos, que apresentavam como características a elevada quantidade de etapas de extração, purificação e concentração, o elevado consumo de tempo e de solventes, foram rapidamente substituídos por modernos métodos analíticos. Considerando a análise de resíduos em água, um dos métodos analíticos mais empregados é a Microextração em Fase Sólida (SPME) associada a métodos cromatográficos, desenvolvida por Arthur e Pawliszyn (1990). Esse método de extração apresenta como vantagens a simplicidade de implementação, eficiência e segurança, pois elimina a necessidade de solventes.

Para a análise de resíduos de agrotóxicos em frutas e vegetais, Anastassiades e seus colaboradores propuseram um método rápido e barato denominado QuEChERS (do inglês, Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe), que pode ser associado a métodos de detecção tais como a cromatografia gasosa (CG). Esse método de extração possui como vantagens a utilização de poucos reagentes, os baixos custos dos reagentes e a sua elevada replicabilidade, pois não exige a execução de etapas trabalhosas ou

impraticáveis. Em particular, o método QuEChERS pode ser aplicado para análise de resíduos de agrotóxicos no milho, que consiste em uma das culturas mais cultivadas no município de Acarape. Além disso, é um dos produtos agrícolas que é alvo de uma variedade de doenças e pragas estando sujeita a uma maior aplicação de agrotóxico.

Neste contexto, objetivou-se como presente trabalho estimar a contaminação de água superficial através do método GOSS e analisar os resíduos de agrotóxicos em água superficial e amostras de milho no município de Acarape – CE, através da aplicação dos métodos multirresíduos SPME/CG-IT/MS e QuEChERS/CG-Q/MS.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o grau de contaminação de corpos hídricos e produtos agrícolas, resultante da aplicação de agrotóxicos no cultivo do milho, no município de Acarape-CE, localizado na bacia hidrográfica Metropolitana.

2.2 Objetivos Específicos

- Levantamento dos principais princípios ativos, com base nas culturas da região;
- Verificar a contaminação de amostras de milho por agrotóxicos através do método multirresíduo previamente validado, utilizando extração por QuEChERS e detecção por CG – QT/MS.
- Estimar a contaminação de agrotóxicos em águas superficiais através do critério GOSS;
- Avaliar a contaminação de agrotóxicos em corpos hídricos, no município de Acarape-CE, através do método multirresíduo previamente validado, utilizando extração por SPME associado ao método cromatográfico CG-IT/MS

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cultura do milho

O milho (*Zea mays* L.) é originário da América Central, mais especificamente, no país do México. Várias teorias foram formuladas a respeito da sua origem, incluindo a idéia de que o milho tenha se originado a partir de uma espécie de gramínea robusta denominada teosinte (*Zea mexicana*) por seleção direta do homem (CERATTI et al., 2015; CORRÊA et al., 1998).

A cultura do milho consiste em um dos segmentos econômicos mais relevantes do agronegócio brasileiro, respondendo por 43% da produção nacional de grãos no biênio 2013/2014 (CONAB, 2015). Além disso, a cultura do milho consiste na segunda cultura mais cultivada em área, sendo cultivada em todas as regiões do país (EMBRAPA, 2012; OLIVEIRA et al., 2016).

A produção brasileira tornou-se mais pronunciada nas últimas décadas. Até meados dos anos 2000, a produção brasileira destinava-se ao atendimento da demanda interna, Entretanto, após 2001, com a queda dos preços internos, os produtos brasileiros passaram a explorar mercados externos, concentrando-se na exportação (FAVRO; CALDARELLI; CAMARA, 2015).

No Brasil, a produção de milho também impulsiona outros setores da economia, a exemplo da suinocultura e avicultura, que utilizam o milho como insumo. Tratam-se de dois setores extremamente competitivos e geradores de abundantes receitas para o País. Em particular, grande parte da expansão do cultivo do milho no Ceará deve-se ao crescimento da produção de aves no estado (EMBRAPA, 2012).

Além dos setores mencionados, o milho também está presente na indústria de alimentos, permeando a elaboração de produtos finais, intermediários, dentre outros, sendo considerada uma das mais importantes culturas da economia mundial. No Ceará, uma parcela significativa dessa produção está associada à agricultura de subsistência, que é responsável pela produção e consumo do milho e seus derivados (ANTONINO, 2000). Na Figura 1, são mostrados as folhagens e grãos da cultura do milho.



Figura 1 – Cultura do milho. A. Folhagens; B. Grãos de milho; C. Espigas de milho.

3.2 Pragas e doenças na cultura do milho

Apesar de o milho ser uma cultura de grande produtividade no Brasil, os produtores ainda encontram um grande obstáculo em relação às pragas e doenças que podem acometer a cultura. A ocorrência da grande diversidade de pragas e doenças destaca-se como importante fator limitante do potencial de produção da cultura do milho, podendo afetá-la desde a fase de germinação até a fase reprodutiva. De acordo com o Boletim Técnico elaborado por Wordell Filho et al. (2016), existem uma série de patógenos e pragas que acometem o milho, dentre os quais pode-se destacar os listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Pragas e doenças que podem provocar danos na cultura do milho.

Classificação	Nome científico	Nome alternativo
Insetos	<i>Spodoptera frugiperda</i>	Lagarta-do-cartucho (lagarta-militar)
Insetos	<i>Agrotis ipsilon</i>	Lagarta-rosca
Insetos	<i>Rhopalosiphum maidis</i>	Pulgão-do-milho
Insetos	<i>Euchistus heros</i> Fabricius	Percevejo-marrom
Insetos	<i>Elasmopalpus lignosellus</i> Zeller	Broca-do-colo (lagarta-elasmo)
Doença	<i>Pantoea ananatis</i>	Mancha-branca
Doença	<i>Puccinia sorghi</i>	Ferrugem-comum
Doença	<i>Colletotrichum graminicola</i>	Mancha de antracnose

Fonte: Wordell Filho et al. (2016).

De acordo com Wordell Filho et al. (2016), a lagarta-do-cartucho pode abrir uma galeria na base das plantas que estão nas fases iniciais de desenvolvimento, provocando a morte da planta. Essa lagarta se alimenta de plântulas de milho, seccionando-as rente ao solo e reduzindo a população de plantas das lavouras. Da mesma forma que a lagarta-do-cartucho, a lagarta-rosca também secciona as plântulas rente ao solo.

Outro exemplo de praga do milho é o pulgão-do-milho, que consiste em uma praga secundária da cultura do milho, atingindo lavouras destinadas à produção de grãos. Esse inseto é responsável por sugar a seiva, produzindo um dano direto na planta e por excretar um líquido açucarado rico em aminoácidos, sobre o qual se desenvolve um fungo caracterizado pelo aparecimento de uma cobertura negra. Essa cobertura fúngica provoca restrições na fotossíntese e reduz a liberação de pólen na planta.

Outra praga que introduz prejuízos na cultura do milho é o percevejo-marrom. Essa praga provoca danos no milho, sobretudo, ao se alimentar de seiva no ponto de crescimento das plantas, porque, ao realizar essa ação, injeta substâncias tóxicas nas plantas. As plantas atacadas por esse inseto desenvolvem folhas retorcidas e deformadas, tendo crescimento mais lento e tornando-se, em muitos casos, improdutivas. O crescimento das plantas também pode ser afetado por outro tipo de praga, denominado broca-do-solo. Trata-se de uma espécie de lagarta que pode atacar as plantas de milho, produzindo sintomas tais como estresse hídrico e ressecamento das folhas do cartucho (WORDELL FILHO et al., 2016).

Dentre as doenças que acometem o milho pode-se citar a mancha-branca, a ferrugem-comum e a mancha de antracnose (WORDELL FILHO et al., 2016). Os sintomas da mancha-branca caracterizam-se pelo aparecimento de lesões arredondadas de coloração verde-clara. Já a ferrugem-comum do milho é caracterizada por pústulas nas duas faces das folhas, com formato predominantemente alongado e de coloração marrom-clara, podendo adquirir coloração preta (fase de maturação). Por fim, a mancha de antracnose é caracterizada por pequenas lesões ovais e irregulares, presentes nas folhas mais velhas e nervuras das plantas de milho.

3.3 Aspectos gerais dos agrotóxicos

Com a finalidade de reduzir ou até mesmo eliminar os efeitos causados por pragas e/ou doenças e conseqüentemente aumentar a produção agrícola, os produtores fazem o uso de agrotóxicos.

De acordo com a FAO, Programa da Organização das Nações Unidas (ONU), responsável pelas áreas de agricultura e alimentação, os agrotóxicos são definidos como: qualquer substância, ou mistura de substâncias, usadas para prevenir, destruir ou controlar qualquer praga – incluindo vetores de doenças humanas e animais, espécies indesejadas de plantas ou animais, causadoras de danos durante (ou interferindo na) a produção, processamento, estocagem, transporte ou distribuição de alimentos, produtos agrícolas, madeira e derivados, ou que – ou que deva ser administrada para o controle de insetos, aracnídeos e outras pestes que acometem os corpos de animais de criação (FAO, 2003).

No Brasil, as substâncias empregadas na prevenção ou controle de pragas possuíam diversas terminologias, dentre elas pode-se citar, defensivos agrícolas, produtos, pesticidas, praguicidas, etc (SOUSA; BELAIDE, 2016). Porém, o termo agrotóxico substituiu todos esses termos, após grande mobilização da sociedade civil organizada. Mais do que uma simples mudança da terminologia, esse termo coloca em evidência a toxicidade desses produtos para o meio ambiente e para a saúde humana (RABELO, 2006).

A lei Federal Nº 7.802/1989 (art.2º, inciso I), regulamentou o uso do termo agrotóxico e o definiu como:

Produto e componente de processos físicos, químicos ou biológicos utilizados no setor de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade é alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como da ação de substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento (redação do Decreto).

A utilização de agrotóxicos na agricultura teve início na década de 1920, época em que eram pouco conhecidos do ponto de vista toxicológico. Durante a segunda guerra mundial, na década de 1940, com a descoberta do extraordinário poder inseticida

do organoclorado DDT e do organofosforado SHARADAM, inicialmente utilizados como armas biológicas de guerra, iniciou-se uma grande disseminação dessas substâncias na agricultura. A partir daí a produção mundial de agrotóxicos atingiu um elevado nível de produção, chegando a atingir a marca de dois milhões de toneladas por ano (LEITE; TORRES, 2008).

Em 1950, a partir da Segunda Guerra Mundial, surge a Revolução Verde, que resultou em um novo modelo tecnológico de produção agrícola, implicando na criação e no desenvolvimento de novas atividades de produção de insumos ligados à agricultura. Em contrapartida, para o aumento da produção, o modelo tecnológico preconizava o incentivo ao uso intensivo de insumos químicos (agrotóxicos e fertilizantes) contra pragas e insetos, causando problemas relacionados à saúde do agricultor (produtor/coletor) e ao meio ambiente. Esse modelo teve o apoio financeiro direto do governo federal, por meio de isenção de impostos para a instalação de fábricas no país e a criação de linhas de crédito rural que incentivassem o uso dos agrotóxicos. Nesse período, a expansão da oferta e da demanda de agrotóxicos beneficiava-se de um decreto (21.114/1934) historicamente defasado, no qual não havia qualquer menção aos efeitos adversos dessas substâncias à saúde humana e ao meio ambiente (FRANCO et al., 2016).

Também, após a Segunda Guerra Mundial, foram sintetizados novos compostos para controle de pragas, os organofosforados e os carbamatos. Esses compostos seriam mais eficientes do que os seus precursores, os organoclorados, pois eliminariam um número maior de pragas por um maior período de tempo. Entretanto, esses novos compostos também representavam riscos mais elevados à saúde humana e ao meio ambiente. Em especial, os organofosforados possuíam toxicidade aguda mais elevada do que a dos organoclorados e menor persistência no meio ambiente (BRAIBANTE et al., 2012).

Dessa forma, percebe-se que a evolução da indústria de agrotóxicos esteve diretamente ligada ao processo de modernização da agricultura na pós-segunda guerra mundial. No Brasil, esse processo consolidou-se na segunda metade dos anos 1970, notadamente após 1975, com a criação da instituição do Programa Nacional dos Defensivos Agrícolas, que foi um dos fatores que propiciou a captação de recursos financeiros para a criação de empresas nacionais e a instalação de subsidiárias de

empresas transnacionais no país. Em consequência, o mercado de agrotóxicos no Brasil apresentou um sensível crescimento em poucos anos (PELAEZ et al., 2010).

Após a consolidação das indústrias de agrotóxicos no Brasil, houve um crescimento significativo do consumo desses produtos nas últimas décadas, com média de 10% ao ano. Com essa média, o Brasil manteve-se, no período de 1970 a 2007, entre os seis maiores consumidores do mundo (TERRA, 2008). Em 2008, o Brasil ultrapassou os Estados Unidos e assumiu a posição de maior consumidor mundial de agrotóxicos. Já em 2009, o país passou a responder por 15% (US\$ 7,2 bilhões em 48 bilhões) das vendas de agrotóxicos no planeta. No ano de 2010, a taxa de crescimento das vendas no país foi de 190%, enquanto que, no resto do mundo, foi de 93%, ocupando, assim, um lugar de destaque no cenário internacional como o mais importante nicho para o crescimento econômico das empresas transnacional produtoras desses insumos químicos (PELAEZ, 2012).

No ano de 2012, conforme dados oficiais do IBAMA o consumo de agrotóxicos no Brasil atingiu a marca de 478 mil toneladas comercializadas, quantidade que colocou mais uma vez o país na liderança mundial no uso desses insumos agrícolas (IBAMA, 2015). Esse elevado consumo resulta do conjunto de políticas adotadas pelo país, a partir da década de 1970, tais como o sistema nacional de crédito rural que, praticamente, incentiva os produtores a comprarem agrotóxicos (LONDRES, 2011).

Segundo dados do IBAMA, ao passar dos anos, o Brasil consolida sua posição de elevado consumidor de agrotóxicos. De acordo com Pereira e Sousa (2016), a demanda por produtos químicos no país está associada diretamente ao agronegócio, que incentiva o crescimento dos monocultivos, gerando, conseqüentemente, sérias implicações para o ambiente e para a saúde humana.

De acordo com os dados da ANVISA e do Observatório da Indústria dos Agrotóxicos da Universidade Federal do Paraná, divulgados durante o 2º Seminário sobre Mercado de Agrotóxicos e Regulação, realizado em Brasília (Distrito Federal), em abril de 2012, nos últimos dez anos, o mercado mundial de agrotóxicos cresceu 93%, enquanto o mercado brasileiro cresceu 190%. Mato Grosso é o maior consumidor de agrotóxicos, representando 18,9%, seguido de São Paulo (14,5%), Paraná (14,3%), Rio Grande do Sul (10,8%), Goiás (8,8%), Minas Gerais (9,0%), Bahia (6,5%), Mato Grosso do Sul (4,7%) e Santa Catarina (2,1%) (THEISEN, 2012).

Em particular, no Estado do Ceará, houve um aumento significativo na taxa de consumo de agrotóxicos, como pode ser constatado na Tabela 2. De 2007 a 2012, apesar das variações, sua taxa de consumo variou de 0,91 kg ha⁻¹ para 7,29 kg ha⁻¹, enquanto que a área plantada se manteve na ordem de 2 milhões de hectares.

Tabela 2 – Taxa de consumo de agrotóxicos e área plantada – Ceará, de 2007 a 2012.

CEARÁ	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Área plantada (ha)	1.942.332	2.013.268	2.076.295	1.837.447	2.084.945	1.732.234
Taxa de consumo de agrotóxico (kg ha⁻¹)	0,91	0,89	0,75	5,05	6,48	7,29

Fonte: IBGE (2012).

3.4 Classificação e toxicidade dos agrotóxicos

Por sua grande diversidade, com cerca de 400 princípios ativos em 15.000 mil diferentes formulações comerciais, torna-se importante o conhecimento da classificação dos agrotóxicos. Existem muitas formas de classificar os agrotóxicos, entre elas: finalidade de uso, grupo químico do princípio ativo, modo de ação, toxicidade à saúde humana e classificação quanto ao grau de periculosidade ambiental.

A classificação quanto à finalidade de uso, é definida pelo poder de ação do ingrediente ativo sobre organismos-alvo, como: inseticidas, fungicidas, herbicidas, nematicidas, acaricidas, dentre outros (PELAEZ et al., 2010). Para cada tipo de agrotóxico, pode-se estabelecer uma variedade de grupos químicos associados. Nas linhas subsequentes, são apresentadas as definições de cada agrotóxico conforme sua finalidade de uso e, para cada tipo de finalidade são apresentados os principais grupos químicos associados.

Inseticidas: possuem ação de combate aos insetos, larvas e formigas. Os inseticidas pertencem a quatro grupos químicos distintos:

- **Organofosforados:** são agrotóxicos derivados orgânicos do ácido fosfórico e tiofosfórico, constituintes da maioria dos agrotóxicos atuais. Apresentam alta toxicidade ao organismo alvo, inibição da enzima acetilcolinesterase e alta taxa de degradação no ambiente. Apesar de serem lipossolúveis como os organoclorados, decompõem-se dentro de dias ou semanas, razão pela qual são raramente encontrados na cadeia

alimentar, o que representa um avanço sobre os organoclorados (SANCHES, 2003; SANTOS; DONNICI, 2007). Podem-se citar como exemplos os agrotóxicos folidol, azodrin, malation, diazinon, nuvacron, tamaron e rhodiatox.

- **Carbamatos:** Fazem parte de um grande grupo de agrotóxicos sintéticos, derivados de ésteres do ácido carbâmico. Foram desenvolvidos e usados em grande escala nos últimos quarenta anos e mais de cinquenta carbamatos são conhecidos. Apresentam alta eficiência, baixa ação residual e baixa toxicidade em longo prazo, com amplo espectro de uso (SANCHES, 2003; SANTOS; DONNICI, 2007). Dentre os exemplos de carbamatos, pode-se citar o Carbaril, Temik, Zectram e o Furadan.
- **Organoclorados:** são compostos à base de carbono, com radicais de cloro. São derivados do clorobenzeno, do ciclo-hexano ou do ciclodieno. Foram muito utilizados na agricultura, como inseticidas, porém seu emprego tem sido progressivamente restringido ou mesmo proibido. Alguns exemplos incluem Aldrin, Endrin, BHC, DDT, Endossulfan, Heptacloro, Lindane e Mirex (MACÊDO, 2002).
- **Piretroides:** São derivados sintéticos das piretrinas, ésteres tóxicos isolados das flores das espécies de *chrysanthemum cinerariaefolium* e espécies relacionadas. As piretrinas foram utilizadas como agrotóxicos durante muitos anos, devido a sua ação sob uma vasta variedade de insetos e à baixa toxicidade em mamíferos, quando em circunstâncias de uso adequado. Por outro lado, as piretrinas naturais apresentam grande instabilidade à luz solar e ao ar, o que diminui a sua eficácia no controle de pragas da agricultura e de outros insetos (VALENTINE, 1990; NASUTI, 2003; SANTOS, 2007). Como exemplos, podem-se citar os agrotóxicos Decis, Protector, Kotrine e SBP.

Fungicidas: Possuem ação de combate a fungos. Os principais grupos químicos associados são:

- Etileno-bis-ditiocarbamatos: Maneb, Mancozeb, Dithane, Zineb, Tiram.
- Trifenil estânico: Duter e Brestan.
- Captan: Ortocide e Merpan.

Herbicidas: Combatem ervas daninhas. Nas últimas duas décadas, esse grupo tem tido uma utilização crescente na agricultura. Seus principais princípios ativos e grupos químicos são:

- Paraquat: comercializado com o nome de Gramoxone.
- Glifosato Round-up.
- Pentaclorofenol

- Derivados do ácido fenoxiacético: 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D) e 2,4,5 triclorofenoxiacético (2,4,5 T). A mistura de 2,4 D com 2,4,5 T representa o principal componente do agente laranja, utilizado como desfolhante na Guerra do Vietnã. O nome comercial dessa mistura é Tordon.
- Dinitrofenóis: dinoseb, DNOC.

Outros grupos importantes compreendem:

Acaricidas: ação de combate a ácaros diversos.

Nematicidas: ação de combate a nematóides.

De acordo com Maraschin (2003), os agrotóxicos podem ser classificados segundo a forma de ação. Assim, conforme o autor, a ação do agrotóxico pode ser através do contato, quando o organismo alvo é atingido diretamente pelo composto; pode ser através de ingestão, quando o agrotóxico atua após ser ingerido; ou pode atuar sistemicamente, quando o agrotóxico é absorvido por uma parte da planta e transportado para todos os tecidos vasculares, exercendo uma ação fitotóxica no vegetal indesejado ou agindo contra insetos quando estes se alimentam da seiva, que contém quantidade suficiente de agrotóxico para uma ação tóxica.

Outra classificação dos agrotóxicos, denominada classificação toxicológica, envolve a toxicidade dos produtos. A classificação toxicológica dos agrotóxicos é obtida a partir da DL_{50} que é um valor estatístico que determina a dose necessária do princípio ativo, em $mg\ kg^{-1}$, para provocar a morte de 50% de um lote de animais submetidos ao protocolo experimental (LARINI, 1999). Considerando que a capacidade de determinada substância causar morte ou algum efeito sobre os animais depende da sua concentração no corpo do indivíduo, a dose letal é expressa em miligrama da substância por quilograma da massa corporal.

Os agrotóxicos são agrupados em classes, de acordo com a sua toxicidade, e, no Brasil as formulações são obrigadas a apresentar no rótulo a cor correspondente à classe de sua toxicidade, conforme demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com a toxicidade.

Classe toxicológica	Toxicidade	Cor de faixa	DL₅₀ (mg kg⁻¹)
Classe I	Extremamente tóxico	Faixa vermelha	≤ 5
Classe II	Altamente tóxico	Faixa amarela	Entre 5 – 50
Classe III	Medianamente tóxico	Faixa azul	Entre 50 – 500
Classe IV	Pouco tóxico	Faixa verde	Entre 50 – 5000

Fonte: Ibama (1996).

Por fim, os agrotóxicos podem, também, ser classificados quanto ao potencial de periculosidade ambiental baseando-se nos parâmetros bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico, obedecendo a seguinte graduação: Classe I – Produto Altamente Perigoso, Classe II – Produto Muito Perigoso, Classe III – Produto Perigoso e Classe IV – Produto Pouco Perigoso (IBAMA, 1996).

O grau de toxicidade de determinado agrotóxico está diretamente ligado aos tipos de intoxicações a que estão sujeitos os indivíduos que são expostos a esses compostos. As intoxicações podem ser classificadas como aguda, subaguda e crônica. De acordo com Domingues et al. (2004), a intoxicação aguda refere-se aos efeitos nocivos de um agrotóxico extremamente tóxico ou altamente tóxico em um organismo vivo, onde os sintomas surgem rapidamente, algumas horas após a exposição excessiva, por curto período. Pode ocorrer de forma leve, moderada ou grave, dependendo da quantidade de agrotóxico absorvido. Os sinais e sintomas são nítidos e objetivos.

A intoxicação subaguda ocorre por exposição moderada ou leve a produtos altamente tóxicos ou medianamente tóxicos e tem aparecimento mais lento. Os sintomas são subjetivos e vagos, tais como dor de cabeça, fraqueza, mal-estar, dor de estômago e sonolência, entre outros (DOMINGUES et al., 2004).

A intoxicação crônica corresponde ao efeito retardado da exposição a uma determinada substância química e consiste em um conceito relevante tanto para os consumidores quanto para aplicadores e coletores de produtos agrícolas submetidos à

aplicação de agrotóxicos. Isso se deve ao potencial de exposição de agrotóxicos nos alimentos, na água e ar, a que estamos sujeitos. Em condições experimentais, a toxicidade crônica de uma determinada substância química é aferida após um período médio de três meses de exposição contínua ou ocasional (PINHEIRO et al., 2016b).

Cada tipo de intoxicação produz diferentes sintomas no organismo humano. De fato, o acúmulo de agrotóxicos devido a ingestão diária de água e de alimentos pode causar graves doenças, como certos tipos de cânceres e distúrbios no sistema endócrino. (ANDRADE et al., 2011). Na literatura, são relatados diversos casos de intoxicação de humanos por agrotóxicos.

Considerando dados nacionais de intoxicação, o uso indiscriminado de agrotóxicos tem causado diversas vítimas fatais, além de abortos, fetos com má-formação, câncer, suicídio, dermatoses e outras doenças. Segundo a OMS, há 20.000 óbitos/ano em consequência da manipulação, inalação e consumo indireto de agrotóxicos, nos países em desenvolvimento, como o Brasil (WHO, 1990).

Esses dados são reforçados com trabalhos de pesquisadores como Koifman e Hatagima (2002). Esses autores verificaram a existência de coeficientes de correlação altos e moderados entre a venda de agrotóxicos, a mortalidade por câncer de mama e a mortalidade por câncer de ovário, principalmente entre as mulheres de 50-69 anos de idade, entre 1995 e 1997. A pesquisa foi conduzida em larga escala, abrangendo cerca de 11 Estados brasileiros.

Outros autores avaliaram o risco crônico devido a ingestão de pesticida pela dieta. No trabalho de Caldas e Sousa (2000) são apresentados dados referentes a intoxicação crônica devido a ingestão de agrotóxico pela dieta, em compostos registrados no Brasil, para uso agrícola até 1999. Utilizaram como base o cálculo da Ingestão Diária Máxima Teórica (IDMT) para cada pesticida e compararam esse valor com as doses diárias aceitáveis (IDA) de vários países e do *Codex Alimentarius*. Assim, constataram que a IDMT ultrapassou a IDA ($\%IDA >100$) em pelo menos uma região metropolitana brasileira para 23 pesticidas. Dezesesseis compostos com maior $\% IDA$ são inseticidas organofosforados, sendo o paration metílico, o composto cuja ingestão mais excedeu o parâmetro toxicológico ($\%IDA_N=9.300$). Esses compostos foram classificados como substâncias de potencial risco de exposição crônica para a população brasileira.

A intoxicação de humanos também foi avaliada a partir de amostras de sangue e urina em um estudo feito com moradores da zona urbana e rural de Lucas do Rio Verde/MT, por Moreira et al. (2010). As análises Laboratoriais detectaram a presença de agrotóxicos no sangue e na urina dos moradores das duas populações. Os pesquisadores encontraram glifosato, muito utilizado na região, piretroides e alguns compostos organoclorados (p,p'- DDE, o,p'- DDT, p,p'- DDT, α -HCH e aldrin) na urina de moradores dos dois grupos pesquisados.

De acordo com os dados fornecidos pelo o Sistema Nacional de Informação Tóxico Farmacológicas (SINITOX, 2010), no ano de 2008 foram catalogados 6.894 casos de intoxicação no Brasil, sendo 4.074 casos em uso agrícola com 144 óbitos e 2.820 por agrotóxicos de utilização doméstico com 6 óbitos.

3.5 Limites máximos de resíduos para agrotóxicos

O Limite Máximo de Resíduos (LMR) é a quantidade legalmente permitida, ou reconhecida, como segura e é estabelecido para cada composto aprovado para uso em um determinado alimento. O LMR sempre está correlacionado a Ingestão Diária Aceitável (IDA). Esta é obtida a partir de ensaios de toxicidade, avaliando-se a toxicidade, a teratogenicidade e carcinogenicidade destes compostos não intencionais (DENOBILE, 2004).

A Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde, dispõe sobre os procedimentos de controle da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Estabelece ainda os valores máximos permitidos para alguns agrotóxicos, porém o número de ingredientes ativos ainda é pequeno em relação à quantidade de pesticidas utilizados nas culturas para o controle de doenças e pragas de Plantas (BRASIL, 2011). Além disso, o CONAMA (2005), através da Portaria nº 357 de 17 de março de 2005, estabelece padrões de qualidade das águas brasileiras fixando limites máximos de contaminação individuais para algumas substâncias em cada classe, dentre esses alguns pesticidas organoclorados, organofosforados e carbamatos.

Devido ao número limitado de valores máximos contemplados pela portaria nº 2.914 e pela Portaria nº 357, para alguns ingredientes ativos torna-se necessária à utilização de valores máximos permitidos fornecidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) ou Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), que

por sua vez regulamentam a quantidade máxima permitida para a utilização desses produtos no meio ambiente (GORCHEV, 2011).

Em relação aos limites máximos de resíduos permitidos para alimentos no Brasil, o órgão responsável pelo estabelecimento desses limites é o Ministério da Saúde, através da ANVISA. No caso de não estarem estabelecidos pelo Ministério da Saúde, utilizam-se os adotados no MERCOSUL, os recomendados pelo *Codex Alimentarius*, os constantes nas Diretivas da União Européia e os utilizados pelo FDA/USA, segundo Instrução Normativa N° 42, de 20/12/1999 (MAPA, 2010).

3.6 Contaminação de águas e produtos agrícolas por agrotóxicos

Segundo Soares (2010), dados evidenciam que, da mesma forma que a evolução tecnológica através do uso de agrotóxicos gerou resultados positivos para a agricultura mundial, trouxe também passivos. Esses passivos, em termos numéricos, revelam que, pelo menos um milhão de pessoas são intoxicadas por agrotóxicos no mundo, a cada ano. Além disso, destas, entre 3.000 e 20.000 são levadas a óbito. Assim, dada a importância de se evidenciar os casos de contaminação, nessa seção serão analisadas as contaminações associadas aos corpos hídricos e produtos agrícolas.

Uma das grandes preocupações da humanidade, atualmente, está relacionada com a contaminação de agrotóxicos no meio ambiente, principalmente no que se refere à contaminação dos sistemas aquáticos superficiais e subterrâneos, em especial nas áreas em que a água é utilizada para consumo humano (GRÜTZMACHER et al., 2008).

De acordo com Milhome et al. (2009), menos de 0,1% dos pesticidas aplicados atingem realmente as pragas direcionadas, enquanto o resto (99,9%) tem o potencial de se deslocar para outros compartimentos ambientais, incluindo águas subterrâneas e superficiais.

A poluição das águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos é regida pelas características físico-química dos compostos, pelas propriedades no meio em que são aplicados e por outros fatores externos, como a precipitação local e os regimes de vento ou a topologia da área. Entre as propriedades físico-químicas mais importantes dos agrotóxicos está a sua solubilidade em água, sua capacidade para ser retido pela parte orgânica do solo (caracterizada pelo coeficiente de Koc, que está intimamente relacionado com o coeficiente de partição octanol-água (Kow) e sua taxa de degradação,

relacionada às suas estruturas moleculares e que determina a sua persistência nos solos (MILHOME et al., 2009).

Dada a relevância da poluição de águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos, nos últimos anos, um crescente número de trabalhos vem sendo desenvolvidos no Brasil e em outros países, relatando a presença de agrotóxicos em corpos hídricos.

Autores como Gama, Oliveira e Cavalcante (2013) investigaram a disseminação de agrotóxicos em recursos hídricos no semiárido cearense. Verificaram o uso de 201 produtos rurais (pesticidas) na região, compreendendo 151 ingredientes ativos. Quanto aos ingredientes ativos avaliados, 15,9% foram associados a sedimento e 29,8% foram dissolvidos em águas superficiais. Em relação às águas subterrâneas, 13,2% a 36,4% dos ingredientes ativos avaliados foram classificados como potenciais contaminantes.

Portugal et al. (2017) analisaram a contaminação por agrotóxicos em fontes de água de comunidades agrícolas no Extremo Sul da Bahia. As amostras de água foram coletadas de 36 poços; 11 cisternas; cinco rios; três nascentes e uma represa, totalizando 56 pontos. Das 56 (100%) amostras de água analisadas de diferentes fontes (poços; cisternas; rios; nascentes; represa), 39 (69,64%) encontravam-se acima do limite permitido por lei e apenas 17 (30,36%) apresentavam-se abaixo do estabelecido pela legislação. Comprovou-se, pelos resultados apresentados, da existência de contaminação por organofosforados e carbamatos nos sistemas hídricos superficiais e subterrâneos utilizados para consumo humano direto, nas regiões agrícolas dos municípios de Teixeira de Freitas e Medeiros Neto.

Estudos realizados por Chiarello et al. (2017) com a finalidade de avaliar a contaminação de agrotóxicos na água e sedimentos, mostraram que dentre os 70 princípios ativos analisados simultaneamente, 9 resíduos de agrotóxicos foram encontrados nas amostras de água, em diferentes concentrações, em diferentes pontos. Enquanto isso, foram encontrados 5 compostos em sedimentos, sendo 3 destes diferentes dos compostos encontrados nas amostras de água. Este fato tem relação com a estabilidade destes compostos no sedimento.

Andrade et al. (2011) realizaram uma estimativa da contaminação em águas superficiais e subterrânea em município do Alto Paraná- MG. Dentre os princípios ativos analisados, 26,3% apresentaram maiores chances de contaminação de águas

superficiais e 36,8% dos ingredientes se apresentaram como potenciais contaminantes de águas subterrâneas.

Os pesquisadores Santos et al. (2012) efetivaram um levantamento sobre os principais agrotóxicos utilizados por agricultores da zona rural da Ilha de São Luís (MA), visando analisar os níveis de contaminação de corpos d'água adjacentes aos pólos agrícolas locais. Dos cinco pólos de produção, dois mais representativos foram escolhidos para a realização das análises de resíduos de agrotóxicos em amostras de água e sedimento. Os inseticidas paration metílico (OF), metamidofós (OF) e cipermetina (PR) foram detectados na maioria das amostras de água. Algumas amostras apresentaram resíduos do inseticida organoclorado Aldrin, proibido para uso agrícola no Brasil há quase trinta anos e considerado extremamente tóxico e altamente persistente.

No mesmo período, Martini et al. (2012) avaliaram o risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos no estado do Rio Grande do Sul. Com relação ao risco de contaminação de águas superficiais, o herbicida glifosato e o inseticida carbofurano apresentaram alto potencial de transporte por escoamento superficial adsorvido ao sedimento. Na avaliação de transporte dissolvido em água, os herbicidas clomazona, fenoxaprope-P-etílico, glifosato, imazetapir, imazapique e metsulfurom-metílico; os inseticidas fipronil, imidacloprido e tiametoxam; e o fungicida propiconazol apresentaram alto potencial de contaminação. A respeito do risco de contaminação de águas subterrâneas, os herbicidas que apresentam elevado potencial contaminador foram: bentazona, bispiribaque-sódico, clomazona 2,4-D, etoxisulfuron, glifosato, imazetapir imazamaque, metsulfurom-metílico, penoxsulam, propanil, tiobencarbe e quincloraque; os inseticidas carbaril, carbofurano, imidacloprido, tiametoxam e triclorfom; e o fungicida propiconazol.

Mais recentemente, Papadakis et al. (2015) analisaram a poluição em águas superficiais na bacia do Lago Vistonis, Grecia, durante o período de 2010 a 2012. Foram coletadas amostras de água do lago Vistonis, de quatro rios principais e de vários riachos pequenos e canais de drenagem agrícola. No Lago Vistonis, 11 princípios ativos foram detectados. Especificamente, o fluometuron foi detectado em 75% das amostras (concentração máxima de $0,088 \mu\text{g L}^{-1}$), enquanto a lambda-cialotrina foi detectada em todas as amostras da primavera de 2011 e a alfametrina em todas as amostras da primavera de 2012 (concentração máxima de $0,041$ e $0,168 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente). Nos rios e canais de drenagem foram detectados 68 agrotóxicos. Especificamente, o

fluometuron foi detectado em 53% das amostras (concentração máxima de 317,6 $\mu\text{g L}^{-1}$) seguido do clorpirifós e da permetrina (16% e 13% das amostras, respectivamente).

No mesmo ano, Brito et al. (2015) monitoraram e avaliaram a qualidade das águas superficiais e subterrâneas para determinar o impacto causado pelos agrotóxicos em áreas de rizicultura na bacia hidrográfica do rio betume, no baixo rio São Francisco. O monitoramento bimestral foi realizado de março de 2013 a dezembro de 2014. As análises evidenciaram a presença dos seguintes princípios ativos: clorpirifós, tebuconazol e tritacozol, e suas concentrações, de acordo com a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 357/2005, não contemplam os limites de tolerância de agrotóxicos na água para a proteção do meio ambiente em relação a estes produtos. Quando comparadas com os Padrões da Comunidade Europeia através da resolução no 396/2005 as concentrações de clorpirifós, tebuconazol e tritacozol também ficaram acima do limite de tolerância.

Além dos aquíferos e águas superficiais, a introdução de agrotóxicos na agricultura também pode afetar diretamente os produtos agrícolas, comprometendo a segurança alimentar dos consumidores desses produtos. Como constatado previamente, a utilização de agrotóxicos é uma ação contínua e em crescente expansão, pois propicia uma produção em larga escala, gerando produtos aparentemente melhores (GUIMARÃES, 2014). Nesse contexto, considerando os ônus gerados pelo uso intensivo de agrotóxicos, diversos pesquisadores vêm propondo trabalhos com a finalidade de avaliar o grau de contaminação de diversos tipos de produtos agrícolas.

Sousa et al. (2013) realizaram um estudo com a finalidade de investigar o nível de resíduos de agrotóxicos em melões Brasileiros. Para a realização da análise foram utilizados 35 agrotóxicos multiclass em melões (*Cucumis melo inodorus*) produzidos no Ceará-Brasil. A análise das amostras comerciais de melões revelou a presença de pesticidas bifentrina e imazalil em níveis inferiores aos LMR estabelecidos pela ANVISA, a EM e a USEPA.

Vilca et al. (2017) analisaram os resíduos de agrotóxicos organoclorados em 36 amostras de morango de três varejões na cidade de Piracicaba –São Paulo, durante o período de outubro de 2010 até setembro de 2011. Os agrotóxicos analisados foram: organoclorados (α - BHC, β – BHC, heptacloro, dicofol, endosulfan lacton, OP DDD, α – endosulfan, OP DDE, PP DDE, β – endosulfan, PP DDD, endosulfan sulfato). O

resultado mostrou que seis das amostras analisadas apresentaram contaminação por endossulfan sulfato nas concentrações de 0,003 a 0,02 mg kg⁻¹.

Alguns anos depois, Barbosa (2013) desenvolveu um estudo com a finalidade de analisar os multirresíduos de agrotóxicos presentes nas amostras de abacaxi. Com relação as amostras de abacaxi analisadas, verificou a presença de resíduos de ingredientes ativos não recomendados, tais como fenpropatria, piraclostrobina, triflumizol e trifluralina, em níveis significativos, o que sugere a não adequabilidade toxicológica desses frutos no que tange a segurança alimentar da população.

Gouvea et al. (2016) avaliaram 122 resíduos de agrotóxicos na matriz soja e de 124 substâncias na matriz extrato solúvel de soja. Foram selecionadas 42 amostras de soja e materiais à base de soja. As amostras foram adquiridas no período de 2011 a 2012, em estabelecimentos comerciais na região metropolitana do Rio de Janeiro. Esta avaliação exploratória de contaminação evidenciou o uso inapropriado dos agrotóxicos ciprodinil, pirimifós-metílico, ciazofamida e butóxido de piperonila na soja, em desacordo com a legislação vigente.

A pesquisa realizada pelos autores Castro, Daiuto e Vieites (2016) teve como objetivo principal avaliar a qualidade do tomate consumido em 10 restaurantes da cidade de Botucatu-SP. De acordo com os resultados obtidos, os tomates coletados apresentaram concentrações superiores aos limites máximos permitidos para os agrotóxicos imidacloprido, tebuconazol e clorpirifós, em diversos estabelecimentos. Verificou-se a presença em concentrações acima do limite permitido, do composto imidacloprido. Os resultados obtidos indicaram uma concentração seis vezes superior ao limite máximo permitido de 0,01 mg kg⁻¹. O agrotóxico tebuconazol apresentou uma concentração equivalente à permitida, 0,01 mg kg⁻¹, em quase todos restaurantes. O princípio ativo clorpirifós apresentou concentrações extremamente elevadas, cerca de vinte e três vezes superior ao limite máximo permitido de 0,01 mg kg⁻¹.

No mesmo ano, Neto e Gonçalves (2016) realizaram uma análise de resíduos de agrotóxicos em amostras de pepinos para conserva *in natura* e industrializados, a fim de verificar sua conformidade com a legislação. As amostras de pepino foram coletadas em 18 de novembro de 2013 em cinco municípios do Alto Vale do Itajaí, sob coordenação da Epagri, Estação Experimental de Ituporanga, SC. As determinações analíticas indicaram a presença de cinco princípios ativos não autorizados para o pepino,

carbendazim, fluopicolida, propaclor e propamocarbe e concentrações de tiametoxam acima do limite máximo permitido para a cultura.

Recentemente, Runtzel et al. (2017) efetuaram uma análise crítica dos dados obtidos do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos (PARA) e da ANVISA sobre os resíduos de agrotóxicos do grupo químico ditiocarbamato (DTCs) em maçãs (*Malus domestica Borkh*) comercializadas in natura durante dez anos no país. Foram analisadas 1422 amostras de maçãs. Os autores verificaram que as maçãs brasileiras, ao longo do período de avaliação oscilaram em picos de presença de resíduo acima dos LMR (em 2001/2002, 2005, 2009, 2010 e 2012), expondo consumidores aos efeitos adversos dos DTCs.

3.7 Modelos para estimativa da contaminação de aquíferos

Dentre os artigos associados à avaliação do potencial contaminante em corpos hídricos, verificou-se uma elevada tendência na aplicação dos critérios de GOSS para águas superficiais e do índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (Pontuação de Ubiquidade de águas subterrâneas – GUS) e os critérios da Agência de proteção Ambiental (EPA) para águas subterrâneas. Assim, a revisão concentrou-se na apresentação dos cenários e das avaliações dos métodos pelos autores. Os métodos foram avaliados em relação à coerência dos seus resultados e suas limitações.

Autores como Soares (2016) aplicaram os referidos métodos para analisar o potencial de contaminação das águas subterrâneas nas principais culturas, como, soja, algodão e milho na cidade de Campo Novo do Parecis, Mato Grosso. De acordo com os critérios EPA e GUS a região apresenta risco real de contaminação ambiental por resíduos de agrotóxicos, uma vez que 45,6% dos agrotóxicos comumente empregados na agricultura local são classificados como extremamente tóxicos ou altamente tóxicos. Além disso, vários desses ingredientes aditivos, cerca de 22%, já foram detectados em diferentes compartimentos ambientais de outras regiões do estado de Mato Grosso.

Brito et al. (2015), realizaram um estudo com o objetivo de avaliar o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por agrotóxico e monitorar a qualidade da água em áreas de rizicultura na bacia hidrográfica do rio Betume no Baixo Rio São Francisco. A análise de risco de contaminação foi realizada mediante critérios da *Environmental Protection Agency* (EPA), Índice de GUS e método de GOSS. Os

resultados evidenciaram a presença dos seguintes princípios ativos: clorpirifós, tebuconazol e tetraconazol.

A despeito das análises envolvendo puramente a aplicação dos métodos GUS, EPA e GOSS, os autores Azevedo, Moura e Santos (2016) utilizaram métodos cromatográficos para a identificação e quantificação dos agrotóxicos. A pesquisa foi realizada em Rio Piquiri, localizado em uma região de alta produção de trigo, soja e milho, no Estado do Paraná, Brasil e os autores observaram, a partir de análises cromatográficas, a presença dos herbicidas e fungicidas utilizados na região do estudo conforme dados oficiais de comercialização no período das coletas.

Autores como Vasco et al. (2016), também constataram a importância de se levar em consideração as características do solo para avaliação da propagação e permanência dos agrotóxicos no meio. Os pesquisadores executaram um estudo preliminar de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos aplicados na região perímetro irrigado Califórnia no baixo rio São Francisco. Assim, como nos artigos analisados previamente, os autores verificaram que alguns dos compostos analisados apresentaram potencial contaminação dos corpos hídricos, o que sugere um monitoramento detalhado dos recursos hídricos da região.

De modo análogo ao que foi realizado por Azevedo, Moura e Santos (2016), autores como Pinheiro et al. (2016a) também realizaram comparações entre estimativas do potencial de contaminação de recursos hídricos e análise de amostras de água. Os autores utilizaram os índices de EPA e GUS para análise de água subterrânea e o método GOSS para análise superficial. De acordo com o índice EPA e GUS cerca de 40% dos pesticidas investigados apresentaram alto potencial de contaminação nas águas subterrâneas. A avaliação pelo método GOSS mostrou alto risco de contaminação nas águas superficiais para cletodim, lambda-cialotrina, paraquat, atrazina e picloram.

Cabrera, Costa e Primel (2008) avaliaram o risco de contaminação por agrotóxicos em águas subterrânea e superficial no município de Santa Vitória, na região extremo sul do estado do Rio Grande do Sul. Foi realizada uma previsão teórica utilizando as abordagens sugerido pela EPA-USA, o Índice de Pontuação de Ubiquidade de Águas Subterrâneas (GUS) e o método de GOSS associado a propriedades de 27 agrotóxicos. Dos agrotóxicos utilizados na região, pelo menos 19 apresentam risco de contaminação para águas de superfície e subterrâneas. Os agrotóxicos atrazina, carbofurano, clomazona, linurom, metsulfurom-metílico, molinato

e glifosato necessitam de um estudo para avaliar sua ocorrência tanto na água superficial, como na subterrânea, pois estes compostos têm alto potencial de poluição nestes dois compartimentos.

As análises de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos também foram aplicadas em regiões do Ceará, Milhome et al. (2009) avaliaram os agrotóxicos empregados na agricultura do Baixo Jaguaribe – CE com base na tríade de métodos discutida previamente. Os autores verificaram um alto potencial de contaminação de águas subterrâneas em alguns compostos, apesar da disparidade entre os resultados da EPA e índices de GUS. Também observaram a existência de agrotóxicos com elevado potencial contaminante para águas superficiais, o que indica a necessidade de análises complementares de amostras de água da região.

Andrade et al. (2011) estudaram o campo de aplicação do índice GUS e dos critérios EPA e GOSS para a região do Alto Parnaíba em Minas Gerais. Nesse caso, novamente foi constatado o risco potencial de contaminação em águas superficiais e subterrâneas. Nesse mesmo período, Caldas et al. (2011) fizeram uma estimativa do risco de contaminação da água e ocorrência de agrotóxicos no Sul do Brasil. Utilizaram a abordagem teórica usando os métodos EPA e GUS para água subterrâneas e GOSS para águas superficiais e desenvolveram um programa de monitoramento para investigar a presença de resíduos de agrotóxicos na água.

A combinação entre a abordagem teórica e o monitoramento também foi estabelecida por Britto et al. (2012). Os pesquisadores realizaram uma análise dos herbicidas aplicados na região do Alto Rio Poxim – Sergipe, em plantações de cana-de-açúcar, e avaliaram os possíveis riscos de contaminação dos recursos hídricos. Após a análise foi constatado que os princípios ativos diuron e ametrina apresentaram alto potencial contaminante e que diversos princípios ativos sofrem risco de lixiviação, sugerindo a necessidade de um monitoramento dos recursos hídricos da região. A partir desses resultados teóricos, os autores conduziram um monitoramento bimensal de julho de 2009 a julho de 2010, em dois pontos de amostragem.

Da mesma forma que Milhome et al. (2009), autores como Gama, Oliveira e Cavalcante (2013) também avaliaram o risco de contaminação química em águas superficiais e subterrâneas da região do Baixo Jaguaribe – CE. Além disso, estenderam as avaliações para o litoral do Aracati. Os autores constataram que uma grande quantidade de agrotóxicos está sendo lançada na região do semiárido cearense. Além

disso, verificaram que os resultados da análise teórica se mostraram bastante coerentes com os apresentados em estudos publicados sobre a mobilidade de agrotóxicos em solos brasileiros.

Na região do Vale do São Francisco em Petrolina –PE também foi estabelecido um estudo para avaliação do potencial contaminante em águas superficiais e subterrâneas. Silva et al. (2014) aplicaram o índice GUS e os critérios EPA e GOSS para avaliar agrotóxicos aplicados no cultivo irrigado de uvas nessa região. Como resultado, segundo o índice GUS e critérios EPA, os princípios ativos classificados como potencialmente contaminantes de águas subterrâneas foram: Abamectina, Ciproconazol, Miclobutanil, Imidaclopride. Estes compostos oferecem grandes riscos ao meio ambiente por serem nocivos ao ambiente e por apresentarem características que facilitam sua lixiviação e acesso aos lençóis freáticos. Em relação à avaliação do potencial contaminante em águas superficiais, os critérios GOSS foram capazes de identificar os princípios ativos benalaxil e sulfato de cobre como os agrotóxicos com maiores possibilidades de serem transportados pelo solo.

3.8 Análise de resíduos de agrotóxicos

3.8.1 Métodos de preparo da amostra para determinação de resíduos de agrotóxicos

A análise de resíduos em agrotóxicos faz uso de uma avaliação cromatográfica da amostra. A técnica CG-MS atualmente é utilizada com assiduidade para determinação de multirresíduos de agrotóxicos. A facilidade do acoplamento das colunas cromatográficas com estes detectores, além da disponibilidade de um banco de espectros padrões obtidos no modo de impacto de elétrons de 70ev, ajudaram na disseminação da técnica de CG-MS para a análise de resíduos de agrotóxicos (PRESTES, 2009).

Para que a análise cromatográfica seja bem sucedida, é necessário que se estabeleça um conjunto de etapas de preparo da amostra. Essas etapas representam uma parte relevante da análise química e consistem na extração dos analitos da matriz e no isolamento dos analitos de interesse, eliminando os interferentes da amostra (LANÇAS, 2004a).

Atualmente, várias técnicas de preparo de amostras vêm sendo desenvolvidas, com a finalidade de reduzir etapas e/ou minimizar o consumo de solventes. Entre estas novas possibilidades, o método QuEChERS vem ganhando popularidade na análise de resíduos e contaminantes em alimentos. Esta grande aceitação está relacionada com os resultados satisfatórios obtidos no preparo de amostra de diferentes matrizes contendo analitos com propriedades físico-químicas distintas (CABRERA et al., 2012).

Anastassiades et al. (2003) com a finalidade de superar as limitações práticas dos métodos multirresíduo de extração presentes na época, introduziram um novo procedimento de preparo de amostras para extração de resíduos de agrotóxicos denominado QuEChERS (MAJORS, 2007). Esse método que tem como vantagens ser rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro, explora as possibilidades oferecidas pela instrumentação analítica moderna. Durante o seu desenvolvimento, grande ênfase foi dada para a obtenção de um procedimento dinâmico, que pudesse ser aplicado em qualquer laboratório, devido à simplificação das etapas (PRESTES et al., 2009).

Considerando vantagens tais como: facilidade de implementação, alta replicabilidade, segurança e economia, o método QuEChERS vêm sendo continuamente validado para distintas matrizes e analitos. Além disso, algumas versões modificadas foram propostas e comparadas com a versão original elaborada por Anastassiades et al. (2003).

Os autores Lehotay et al. (2010) utilizaram o método de preparo de extração QuEChERS, para a determinação de resíduos de 32 agrotóxicos em frutas e vegetais por uso concorrente de cromatografia gasosa e líquida (CG e CL) acoplada à espectrometria de massa (MS) para detecção. As três versões comparadas foram baseadas no método original, que foi publicado pela primeira vez em 2003 e duas versões validadas em laboratório: o método AOAC 2007.01, e o Método Padrão do Comitê Europeu de Normalização (CEN), EM15662, que exige o armazenamento de citrato. Em resumo, a versão com acetato-tamponado do QuEChERS que utilizou MeCN apresentou vantagens em relação aos outros métodos testados no estudo.

O método QuEChERS também foi aplicado por Koesukwiwat et al. (2010) para analisar 150 agrotóxicos em amostras de tomate, morango, batata, laranja e alface. Para limpeza de todos os tipos de amostras, utilizou-se uma combinação de amina secundária primária (PSA), C18 e carbono negro grafitado (GCB). Como técnica de detecção usou-se a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa por tempo de voo a baixa

pressão (LP-CG/TOFMS). Os resultados deste trabalho demonstram o potencial de rotina do uso de QuEChERS combinado com LP-CG / TOFMS, para alcançar tempo de resposta da amostra individual mais rápido e maior taxa de transferência do que com métodos comuns de CG-MS.

Outra aplicação do método QuEChERS foi implementada por Carneiro et al. (2013). Neste trabalho foi realizada uma análise de 128 agrotóxicos em banana, utilizando como método de detecção a UHPCL_MS/MS (Cromatografia líquida de alto desempenho acoplada à espectrometria de massa em tandem). A aplicabilidade do método foi demonstrada por análise de dez amostras de banana. Uma boa performance do método foi observada, permitindo a determinação confiável do alvo compostos em amostras reais.

De modo análogo aos trabalhos citados anteriormente, Guedes et al. (2015) utilizaram a técnica de preparo de extração QuEChERS e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa quadrupolo para avaliar o efeito matricial de vinte e dois agrotóxicos na goiaba. A análise de amostras comerciais de goiaba mostrou a presença de 5 tipos de resíduos de agrotóxicos em níveis variando de 0,1 a 0,5 mg Kg⁻¹. Os resultados revelam a presença de agrotóxicos não autorizados para cultivo de goiaba.

Da mesma forma que Koesukwiwat et al. (2010), os pesquisadores Rizzetti et al. (2015) também realizaram análise multirresíduos de agrotóxicos em amostras de laranja. Como preparo de extração da amostra, foi utilizado o método QuEChERS por cromatografia líquida de alto desempenho acoplado à espectrometria de massa em tandem (UHPLC-MS/MS). Constatou-se que o método desenvolvido foi adequado para a determinação de 74 resíduos de pesticidas em suco de laranja. A aplicação indicou que os princípios ativos paraoxon-etilo, simazina e triazofós apresentaram concentrações abaixo do LOQ (Limite de quantificação) e os princípios ativos buprofezin, carbendazim e pirimiphos-metilo apresentaram concentrações acima da LOQ, mas abaixo do LMR (Limite máximo de resíduos) estabelecido pela legislação brasileira.

A exemplo dos autores precedentes, os pesquisadores Farias et al. (2017) utilizaram o QuEChERS como método de extração e a cromatografia gasosa acoplada à detecção de espectrometria de massa (CG/MS) para a análise de cinco pesticidas frequentemente aplicados em mamão e abacate. A validação usando amostras de mamão e abacate estabeleceu o método proposto como linear, e preciso. Nesse sentido, os coeficientes de correlação foram maiores que 0,99.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) no mamão variaram de 0,03 mg kg⁻¹ a 0,35 mg kg⁻¹ e de 0,06 mg kg⁻¹ a 0,75 mg kg⁻¹, respectivamente. Enquanto isso, para o abacate, os valores de LOD variaram de 0,14 mg kg⁻¹ a 0,28 mg kg⁻¹ e os valores de LOQ variaram de 0,22 mg kg⁻¹ a 0,40 mg kg⁻¹. As recuperações obtidas para cada pesticida em ambas as matrizes variaram entre 60,6% e 104,3%. A incerteza expandida do método foi menor do que 26% para todos os pesticidas em ambas as frutas.

Considerando os métodos de extração em matrizes aquosas, uma das técnicas mais consolidadas é a microextração em fase sólida (SPME). A SPME é uma técnica analítica capaz de integrar extração e concentração em uma única etapa e provou ser significativamente rápida, simples e de fácil manuseio, além de quimicamente limpa, pela não utilização de solventes (PRATES et al., 2011).

Essa técnica consiste na captura dos analitos em uma fibra capilar de sílica fundida quimicamente modificada que é recoberta com uma película de material apropriado, com posterior dessorção térmica no injetor do cromatógrafo a gás ou na fase móvel do cromatógrafo a líquido. A fibra, uma vez introduzida na amostra diretamente na fase líquida ou, no caso de amostras gasosas, em contato com o gás, ou ainda, em contato com o vapor em equilíbrio com a amostra líquida ou sólida, é exposta ao meio onde ocorrerá a extração dos analitos. Após um determinado intervalo de tempo, ou seja, tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido entre as fases envolvidas, o analito é dessorvido pela fase móvel ou por aquecimento diretamente no injetor do cromatógrafo a gás e o processo de separação/quantificação então tem início (DÓREA; GAUJAC; NAVICKIENE, 2008).

O processo descrito previamente pode ser otimizado através do ajuste dos parâmetros de extração. Dentre os parâmetros de extração, a escolha da fibra constitui um dos aspectos críticos na otimização da SPME e permite obter uma boa seletividade para os analitos alvos. Além da fibra, existem outros aspectos importantes de otimização, dentre eles, pode-se destacar os seguintes: seleção da técnica de agitação, determinação do tempo de exposição do analito na fibra para atingir o equilíbrio, volumes no frasco da amostragem e temperatura.

A otimização da agitação é fundamental para abreviar o tempo de extração. De acordo com Costa et al. (2008), a otimização da velocidade de agitação é utilizada para facilitar o transporte de massa entre a fase aquosa e a fibra. A agitação magnética, por

sua simplicidade, é a mais comumente utilizada. Em relação ao tempo de exposição do analito na fibra, utiliza-se como princípio norteador a orientação de que o tempo deve ser suficiente para que se obtenha a maior quantidade extraída de analito pela fibra. O parâmetro associado aos volumes no frasco da amostragem é considerado relevante na otimização por SPME, porque está relacionado diretamente com a sensibilidade do método (COSTA et al., 2008).

Geralmente, a quantidade de analito absorvida na fase estacionária aumenta quando o volume da amostra aumenta e, conseqüentemente, a sensibilidade também aumenta (KRUTZ, 2003). Em relação à temperatura, as variações desse parâmetro afetam a cinética e a termodinâmica do processo de extração. A maioria dos autores concorda com a importância da temperatura de extração por SPME para pesticida e recomenda empregar temperaturas até 100°C, dependendo do pesticida em estudo e do tipo de matriz (COSTA et al., 2008).

Por ser um método significativamente rápido, limpo e de fácil manuseio, o método de extração SPME vem sendo empregado por pesquisadores em diversos cenários para a análise de resíduos de agrotóxicos em águas subterrâneas e superficiais.

Pinheiro et al. (2016), aplicaram a técnica de microextração em fase sólida para a extração de resíduos de agrotóxicos em amostras de água superficial e subterrânea. De acordo com os resultados, as análises de amostras de água usando SPME e CG-IT-MS / MS foi satisfatório, mas não foi detectada a presença de pesticidas. Os resultados podem ajudar as agências governamentais na gestão de resíduos de pesticidas no meio ambiente.

Abdulra'uf e Tan (2015), fizeram uma abordagem quimiométrica para a otimização do HS-SPME / CG-MS para a determinação de resíduos de pesticidas multiclasse em frutas e vegetais. A microextração em fase sólida (SPME) foi aplicada na extração de 14 agrotóxicos nas culturas de maçã, tomate, repolho e pepino, amostras adquiridas de um mercado local úmido da Malásia. Os analitos foram então extraídos com fibra PDMS de 100 mL, a amostra foi agitada ultrasonicamente durante 5 min, e incubado a 60 °C. De acordo com os resultados, um total de 220 amostras de todas as frutas e legumes estava muito abaixo dos limites máximos de resíduos permitidos pela União Europeia e pela Comissão do *Codex Alimentarius*.

O método de microextração em fase sólida (SPME), seguida por cromatografia gasosa – espectrometria de massas com monitoramento iônico selecionado (CG-MS,

SIM) foi aplicado pelo os autores FILHO; SANTOS; PEREIRA (2010). Esse método foi aplicado para analisar a presença de 16 agrotóxicos de sete grupos químicos diferentes em amostras de água superficial e subterrânea. A extração dos agrotóxicos foi realizada no modo de imersão direta (DI-SPME) da fibra de poliacrilato (PA 85 μm). A temperatura de extração foi ajustada a 50 durante 30 min, enquanto a agitação foi aplicada a 250 rpm. De acordo com os resultados, o paration metílico foi detectado em cinco amostras com concentração média de 0,17 ng mL^{-1} e os resíduos bifentrina, piraclostrobina e azoxistrobina foram encontrados em três amostras com concentrações médias de 2,28, 3,12 e 0,15 ng mL^{-1} , respectivamente.

A técnica SPME para determinação de multirresíduos de pesticidas em amostras de água, também foi utilizada pelos pesquisadores Bonansea et al. (2013), utilizando como técnica de detecção a CG/MS. A análise foi realizada com diferentes agrotóxicos, incluindo clorofórmio, organofosforados, triazinas, piretróides e cloroacetamidas, presentes em níveis residuais em amostras de água. Na otimização do método de extração, levando em conta os resultados do planejamento fatorial, a proposta final do método para a extração simultânea de pesticidas com SPME em estudo foi: amostra de pH da matriz de 6, fibra revestida com PA, adsorção à fibra a 70°C por 30 min, dessorção durante 5 min a 280 C.

Costa et al. (2008), avaliaram a poluição associada aos herbicidas alachlor, propanil e atrazina em amostras de água de quatro rios nas cidades de Turvo e Meleiro, ao sul do Estado de Santa Catarina. A análise foi feita usando o método SPME-CG-ECD, que foi otimizado e validado. Os coeficientes de correlação foram superiores a 0,997 e os intervalos lineares das curvas analíticas foram de 0,1-4; 0,1-2,5 e 0,1-5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para atrazina, alaclor e propanil, respectivamente. Ambos os rios selecionados apresentaram contaminação por pelo menos um dos herbicidas estudados.

Mais recentemente, pesquisadores como, Prates et al. (2011), analisaram 18 pesticidas organoclorados em água usando a microextração em fase sólida SPME por *headspace* com cromatografia gasosa e espectrometria de massas. Para o condicionamento de extração, alguns parâmetros como o melhor tipo de fibra de revestimento, tempo e temperatura de extração, pH e força iônica foram avaliados. O método HS-SPME / CG-MS / MS apresentou coeficiente linear acima de 0,9948. A repetibilidade das medidas foi inferior a 7,6%. As recuperações relativas foram entre 88

e 110%. Foram obtidos limites de detecção de $0,5 \times 10^{-3}$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Foram analisadas 31 amostras e 16 apresentaram de 1 a 5 pesticidas.

Na Tabela 4, são sintetizados os trabalhos referentes a aplicação dos métodos QuEChERS e SPME associados a métodos de detecção em diversas matrizes.

Tabela 4 – Aplicações dos métodos de preparo de extração SPME e QuEChERS relatadas na literatura.

Agrotóxicos analisados	Deteccção	Matriz	Referências
Trazina, ametrin, carbaril, carbofurano, metil paration	CG-MS	Mamão e abacate	Farias et al. (2017).
74 compostos	(UHPCL-MS / MS).	Suco de laranja	Rizzetti et al. (2015).
22 compostos	CG-MS	Goiaba	Guedes, (2015).
128 compostos	UHPCL_MS/MS	Banana	Carneiro et a. (2013).
150 compostos	LP-CG / TOFMS	Frutas e verduras	Koesukwiwat et al. (2010).
32 compostos	CG-MS e CL-MS	Frutas e vegetais	Lehotay et al. (2010).
20 compostos	CG-IT-MS / MS	Água superficial e subterrânea	Pinheiro et al. (2016).
08 compostos	CG-MS	Água superficial	Bonanseia et al. (2013).
18 compostos organoclorados	CG-MS/MS	Águas superficial e subterrânea	Prates, Gebara e Ré-Poppi (2011).
16 compostos	(CG-MS, SIM)	Água superficial e subterrânea	Filho et al. (2010).
Alachlor, propanil e atrazina/	CG-ECD	Água superficial	Costa et al. (2008).

Fonte: Autoria própria.

3.8.2 Utilização de métodos cromatográficos para determinação de resíduos de agrotóxicos.

A cromatografia gasosa (CG) e seus constantes aperfeiçoamentos tecnológicos resultaram em uma poderosa técnica de separação que possibilita a detecção de analitos virtualmente puros (MC. NAIR et al., 1997). Em geral, esse método cromatográfico é utilizado de forma associada a técnicas de detecção, como por exemplo, a espectrometria de massas, que permite a obtenção de informação qualitativa e quantitativa a respeito dos componentes de uma mistura (HARRIS, 2001).

Quando combinada à Cromatografia, a Espectrometria de Massas apresenta as seguintes características: o espectrômetro pode ser altamente seletivo para o constituinte de interesse; requer menor preparação da amostra; a separação cromatográfica não precisa ser completa, pois é possível a separação do sinal de cada composto pelos seus íons característicos; melhor razão sinal/ruído e, conseqüentemente, permite obter menores LDs e LQs (SKOOG; LEARY, 1992).

A cromatografia gasosa associada à técnicas de detecção vem sendo utilizada, por uma série de pesquisadores, para análise de resíduos de agrotóxicos em água e produtos agrícolas de origem vegetal. Menezes Filho (2010) utilizou a cromatografia gasosa aliada à espectroscopia de massa (CG-MS) para determinar resíduos de agrotóxicos em manga, para amostras coletadas em Salvador –BA e Aracaju- SE. Na ocasião, foram analisados 14 compostos e foram detectados resíduos de sete compostos nas amostras de Salvador –BA e resíduos de cinco compostos nas amostras de Aracaju–SE. No entanto, as concentrações estavam abaixo dos valores estabelecidos pela Legislação Brasileira.

Saldanha et. al. (2015) utilizaram o método da cromatografia gasosa acoplado a um detector por fotometria em chama (CG-DFC) para a análise de resíduos de fungicidas do tipo ditiocarbamatos em amostras de couve, na região de Nova Friburgo – RJ. Os autores constataram que o método CG-DFC apresentou resultados adequados no processo de validação, sendo seletivo e prático para a detecção de ditiocarbamatos.

Soares (2015) também utilizou a cromatografia gasosa para a análise de resíduos de agrotóxicos. O autor avaliou os resíduos dos compostos alacloro, parationa metílica, trifuralina, endossulfam, endrin, lindano, dieldrin e 4,4' – DDT em amostras de água. Os extratos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a um detector por

captura de elétrons (CG-ECD). O autor verificou que o método cromatográfico CG – ECD apresentou-se adequado para a determinação dos princípios ativos estudados.

Um método cromatográfico semelhante foi aplicado por Carmo et al. (2016). Os autores desenvolveram e validaram um método analítico quantitativo para a determinação multirresíduos de agrotóxicos em pimentão. Nesse método a detecção de resíduos era realizada por meio de cromatografia gasosa acoplada a detector por micro captura de elétrons (CG – μ DCE). O método proposto pelos autores foi validado na matriz pimentão, permitindo a determinação multirresíduos para 39 agrotóxicos, de 49 agrotóxicos avaliados, atendendo os critérios estabelecidos para resíduos de agrotóxicos em alimentos pela legislação nacional.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG – EM) também foi empregada por Santos et al. (2016) para a análise de resíduos em morangos *in natura* e em polpa industrializada de morangos. A finalidade do trabalho era a identificação de agrotóxicos organohalogenados nessas amostras. Os autores mostraram que a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas permitiu que as análises fossem realizadas de forma segura e confiável. Além disso, verificaram que o morango apresenta um dos maiores índices de resíduos de agrotóxicos, quando comparados com outros produtos hortifruiti.

3.8.3 Parâmetros para validação de métodos cromatográficos

A validação de um método analítico é o processo de demonstrar que o método é adequado ao uso pretendido. É um aspecto vital da garantia da qualidade analítica e tem recebido considerável atenção na literatura.

Para que se possa estabelecer uma validação de um determinado método deve-se atender a um conjunto de critérios ou regras. Essas regras variam de uma área para outra. No Brasil, há duas agências credenciadas para verificar a competência de laboratórios de ensaios, a ANVISA e o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). Estes órgãos disponibilizam guias para o procedimento de validação de métodos analíticos, respectivamente, a Resolução ANVISA nº899, de 29/ 05/20034 e o documento INMETRO DOQ-CGCRE-008, de março/200311, fundamentais para assegurar a qualidade e competência técnica dos procedimentos analíticos (RIBANI et al., 2004).

Em geral, os critérios estabelecidos pelos órgãos regulamentadores envolvem parâmetros analíticos. Os parâmetros analíticos geralmente encontrados para validação de métodos de separação são: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção e limite de quantificação (BARROS, 2002).

A seletividade de um método instrumental de separação corresponde à capacidade de avaliar, de forma clara as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa. A espécie de interesse deve ter o sinal analítico isento de interferências que possam levar à confusão na identificação ou dar margem de não confiabilidade ao resultado quantitativo (LEITE, 2002; LANÇAS, 2004b).

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à faixa de concentração da substância em exame, dentro de uma faixa de aplicação. A faixa de aplicação do método analítico é validada verificando se o método fornece precisão, exatidão e linearidade aceitáveis quando aplicado a amostras contendo analito nos extremos da faixa e dentro da mesma (BARROS et al., 2002).

Para a verificação da linearidade do método utilizado, utiliza-se a análise de regressão linear a partir de dados de concentração previamente definidos e as respectivas medidas experimentais associadas ao método avaliado. Especificamente, para a avaliação de um sistema cromatográfico, as medidas experimentais são representadas pelas áreas dos picos cromatográficos. Com base nos pontos associados a cada par de coordenadas (concentração, área do pico cromatográfico), são construídas curvas de calibração de melhor ajuste a esse conjunto de pontos. Esse ajuste é realizado através do método dos mínimos quadrados e fornece a linha reta de melhor ajuste ao conjunto de pontos (SKOOG et al., 2013). A partir da obtenção da curva e calibração, também obtém-se o coeficiente de determinação (R^2), necessário para a avaliação objetiva da linearidade do método.

A Precisão do método analítico é o grau de concordância entre resultados de medidas independentes em torno de um valor central, efetuadas várias vezes em uma amostra homogênea, sob condições pré-estabelecidas. (BARROS et al., 2002). Avalia a semelhança entre diversos resultados analíticos alcançados para uma mesma amostra. Pode ser estimado pelo desvio-padrão relativo (RSD) ou coeficiente de variação (CV)

resultante na injeção em cromatografia de pelo menos cinco replicatas de padrões analíticos (LEITE, 2002).

Em geral, pode-se avaliar a similaridade entre os resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra por meio do coeficiente de variação (CV), definido por:

$$\%CV = \frac{S}{X_m} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

X_m indica a média das medidas em replicatas.

S representa a estimativa do desvio padrão absoluto, expresso por:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i^N (X_i - X_m)^2}{N - 1}} \quad (2)$$

Onde:

X_i representa os valores individuais para cada replicata;

N é o número de medidas realizadas.

A Exatidão de um método é definida como a concordância dos valores experimentais com o valor verdadeiro, ou seja, mede o quanto o valor obtido se assemelha ao valor tido como verdadeiro (valor assumido como real). Segundo Barros et al. (2002), a exatidão pode ser demonstrada pela comparação dos resultados obtidos com material de referência certificado ou com outro método validado cujo erro sistemático é sabidamente não significativo. Outra forma de investigação é comparar a média dos resultados obtidos com a média obtida do programa interlaboratorial, ou ainda por meio de estudos de recuperação de quantidades conhecidas do analito adicionado na matriz limpa da amostra ou ainda na matriz da amostra. Nos estudos de recuperação, utiliza-se a seguinte expressão, para a porcentagem de recuperação:

$$\%R = \left(\frac{A - B}{C} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde

%R é a porcentagem de recuperação;

A é a concentração do analito medida na amostra fortificada;

B é a concentração do analito medida na amostra não fortificada (branco da amostra);

C é a concentração usada para fortificação.

O limite de detecção corresponde a menor quantidade da substância que pode ser detectada, porém, não necessariamente quantificada como um valor exato. Na prática, o Limite de detecção pode ser determinado como a menor concentração do analito que pode ser diferenciada do ruído do sistema com segurança. O LD pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica (RIBANI et al.,2004).

O limite de quantificação corresponde a menor concentração de um analito que pode ser quantificada a partir de um procedimento experimental específico. É calculado como a concentração do analito para o qual a relação sinal/ ruído é de 10:1 (BARROS et al., 2002).

4. METODOLOGIA

4.1 Caracterização da área de estudo e levantamento de dados

O presente trabalho foi realizado no município de Acarape – CE, situado na região Nordeste do estado do Ceará, limitando-se aos municípios de Guaiúba, Redenção, Barreira, Pacajus e Chorozinho. Localiza-se a uma altitude de 95 m e distância de 56 km da capital, Fortaleza. Possui população de 15.338 habitantes e área equivalente a 155,7 km². Apresenta clima tropical quente sub-úmido com pluviosidade média de 1061,9 mm, com chuvas concentradas no período de janeiro a abril (IPECE, 2016).

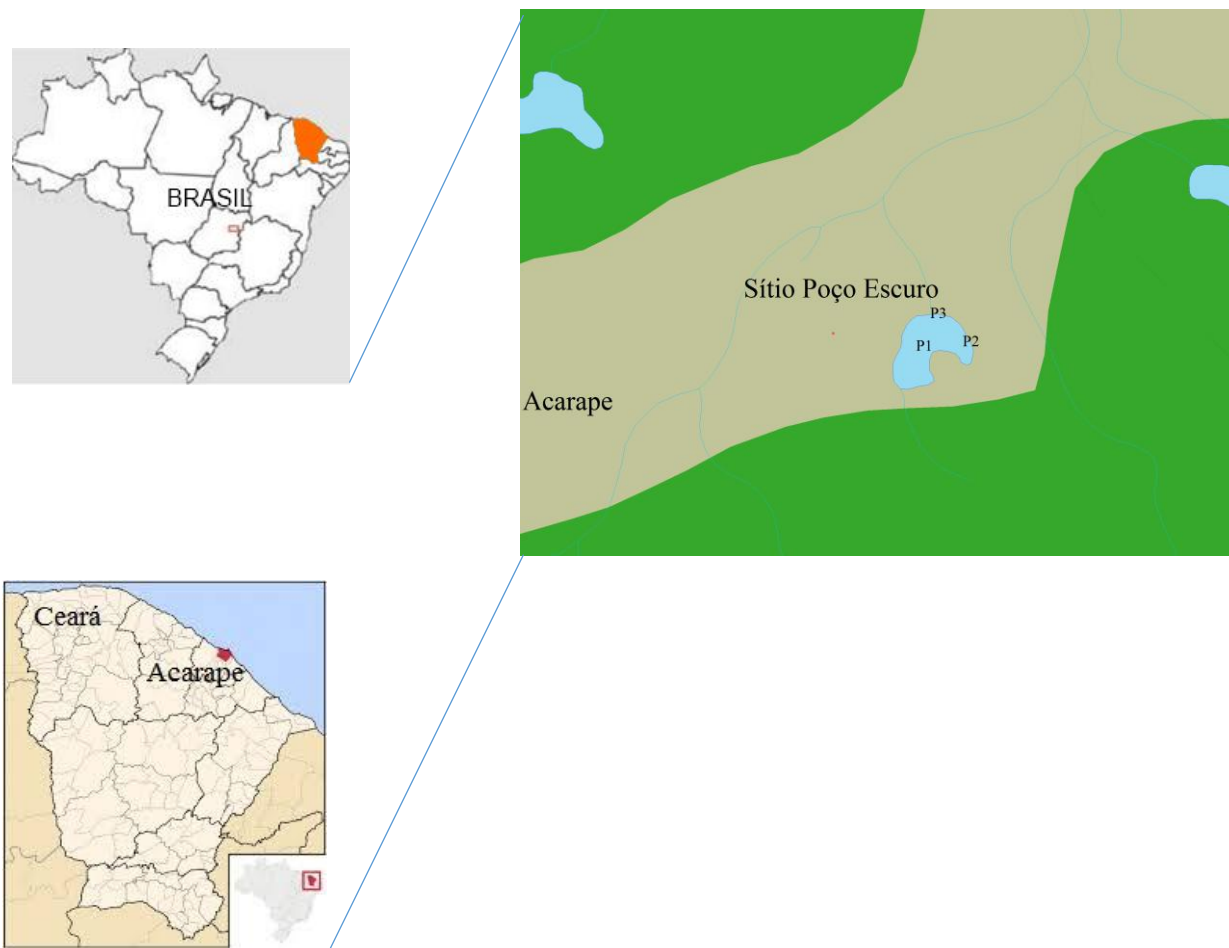
O município está inserido na bacia hidrográfica Metropolitana e seus principais corpos hídricos superficiais são o Rio Acarape/Rio Pacoti, Açude Acarape do Meio e outras três obras construídas no Projeto São José. A representação do uso de solos e corpos hídricos superficiais do município de Acarape, na localidade de coleta (Sítio Poço Escuro), estão contidas na Figura 2.

A agricultura de Acarape - CE é composta por pequenos produtores, que produzem banana, acerola, laranja, mamão, abacate, algodão, bem como cana-de-açúcar, milho e feijão. Essa grande variedade de culturas está sujeita a pragas, principalmente na quadra chuvosa do ano, o que favorece a aplicação de agrotóxicos.

A coleta dos principais agrotóxicos aplicados e seus respectivos grupos químicos foi realizada a partir do contato direto com os produtores agrícolas e informações catalogadas pelo escritório local da Empresa de Assistência Técnica de Extensão Rural do Ceará (EMATER-CE), localizado no município de Redenção - CE. Desses agrotóxicos, foram selecionados apenas aqueles que possuíam padrões de análise cromatográfica definidos pelo Laboratório de Análises para Certificação de Produtos do Caju (LABCAJU). Além disso, foram acrescentados outros agrotóxicos empregados na cultura do milho, com padrões de análise cromatográfica definidos pelo LABCAJU, visando englobar princípios ativos que não foram catalogados pela EMATER-CE ou não foram declarados pelos produtores agrícolas.

A partir do levantamento dos agrotóxicos empregados na cultura do milho, foram definidos os agrotóxicos utilizados em água, pois, no cenário analisado, os agrotóxicos que potencialmente podem contaminar a água são provenientes da cultura

do milho. Foram selecionados compostos que possuíam padrões de análise cromatográfica definidos pelo LABCAJU para matrizes aquosas.



Legenda:

- Vegetação Natural (Matas e Capoeiras)
- Agricultura (Horticultura) e remanescentes florestais – Municípios limítrofes
- Açudes

Figura 2 – Representação do uso de solos e corpos hídricos superficiais do município de Acarape – CE e regiões adjacentes.

Fonte: (SIRH, 2018).

4.2 Análise de resíduos de agrotóxicos no milho

4.2.1 Coleta de Amostras do milho

As amostras de milho foram coletadas diretamente das lavouras de três produtores distintos na comunidade do Sítio Poço Escuro do município de Acarape – CE. As coletas foram realizadas no mês de Dezembro/2017, a Maio/2018, abrangendo coletas no período chuvoso e na estiagem.

Para a coleta de amostras do milho foram empregadas as recomendações do manual de coleta de amostras do plano nacional de controle de resíduos e contaminantes em produtos de origem vegetal MAPA (2013), conforme descrito a seguir: (1) foi utilizado um sistema de amostragem para a coleta, visando obter uma amostra representativa; (2) seleção e coleta de produtos de mesma identidade, variedade, origem, marca, classificação ou lote; (3) coletados produtos em condições adequadas de consumo; (4) manuseio cuidadoso das amostras para evitar contaminações, possíveis danos ou outras mudanças que possam afetar a qualidade de resíduos; (5) refrigeração e acondicionamento adequado das amostras para o transporte até o local das análises, no máximo, 24 horas após a coleta. As amostras foram levadas para o Laboratório de Análises para Certificação de Produtos do Caju (LABCAJU) da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Estado do Ceará (NUTEC).

4.2.2 Instrumentação, materiais, reagentes e solventes

A instrumentação utilizada para análise de resíduos de agrotóxico no milho foi à seguinte: balança analítica *Denver Instruments company* APX 200; agitador de tubos tipo *Vortex Marconi* MA-162; centrífuga *FANEM® EXCELSA® II* 206BL; cromatógrafo a gás *Termo Fisher-Scientific* acoplado a um detector espectrômetro de massas (CG-EM) *Thermo-Scientific*, modelo DSQ II; coluna cromatográfica capilar RTX -5MS; micropipetadores automáticos com capacidade variável (LAB MATE e *Eppendorf*) e multiprocessador de alimentos MEGA MASTER PRO WALITA.

Os materiais, reagentes e solventes utilizados na análise de resíduos de agrotóxico no milho estão listados a seguir: tubos para centrífuga, tipo Falcon, capacidade 50 mL, fundo cônico, em plástico polipropileno; frascos de vidro (*vial*), capacidade de 2,0 e 40 mL; béqueres; detergente faixa neutra (pH 6,5 a 7,5); sulfato de

magnésio anidro 98 % P.A. (Vetec); cloreto de sódio 99 % P.A. (Vetec); citrato de sódio tribásico 99 % P.A. (Vetec); hidrogenocitrato de sódio sesquihidratado 99 % P.A. (SIGMA-Aldrich); amina primária secundária (PSA) com tamanho de partículas de 40 μm (*Supelclean Bonded Silica Supelco*); acetonitrila 99,9 % grau UV/HPLC/Espectroscópico (Vetec); ácido fórmico 85 % P.A. (Vetec); Acetona 99,9 % grau UV/HPLC/Espectroscópico (Vetec); água ultrapura, purificada em sistema Milli-Q Direct UV3® (resistividade de 18,2 M Ω cm); padrões analíticos dos agrotóxicos; gás hélio 99,999 % (White Martins, Brasil).

4.2.3 Preparo das soluções analíticas

A partir das soluções padrões de 1000 mg L⁻¹ de cada agrotóxico preparou-se por meio de diluição, uma mistura na concentração de 10 mg L⁻¹, contendo todos os compostos. Transferiu-se 100 μL de cada solução padrão 1000 mg L⁻¹ para um balão volumétrico de 10 mL, complementando o volume com MeCN. Estas soluções foram utilizadas para os experimentos de validação.

4.2.4 Método de preparação de amostras QuEChERS

As amostras de milho orgânico foram adquiridas em um supermercado da cidade de Fortaleza-CE, sob selo de certificação de Produto Orgânico Brasil, para os estudos de validação. As amostras foram processadas, identificadas e armazenadas em freezer para posterior análise. Em seguida, as amostras foram submetidas aos procedimentos do método QuEChERS, para obtenção dos extratos. Os passos do método são apresentados nas linhas subsequentes.

O milho foi previamente homogeneizado e em seguida foram transferidos 10g da amostra processada em tudo de Teflon. Logo após, foram adicionados 10,0 mL de acetonitrila e posterior agitação por 1 min em agitador *Vortex*. Após a agitação foram adicionados 4,0 g de sulfato de magnésio anidro; 1,0 g de cloreto de sódio; 1,0 g de citrato de sódio tribásico e 0,5 g hidrogenocitrato de sódio sesquihidratado seguido de agitação manual do tubo e posterior agitação por 1 minuto.

Em seguida foi centrifugada por 5 min a 5000 rpm. A seguir retirou-se uma alíquota de 4,0 mL do sobrenadante para realização da etapa de limpeza. Na etapa de

limpeza por extração em fase sólida dispersiva (D-SPE), foram adicionados 0,6 g de sulfato de magnésio e 0,1 g do sorvente PSA, e em seguida executada a agitação por 30 seg, em agitador do tipo *Vortex*, seguido de centrifugação por 5 minutos. Posteriormente, foi retirada uma alíquota de 1,0 mL e transferida para o vial de 2 ml. A Figura 3 ilustra o procedimento de limpeza (*Clean-up*) do extrato da matriz.

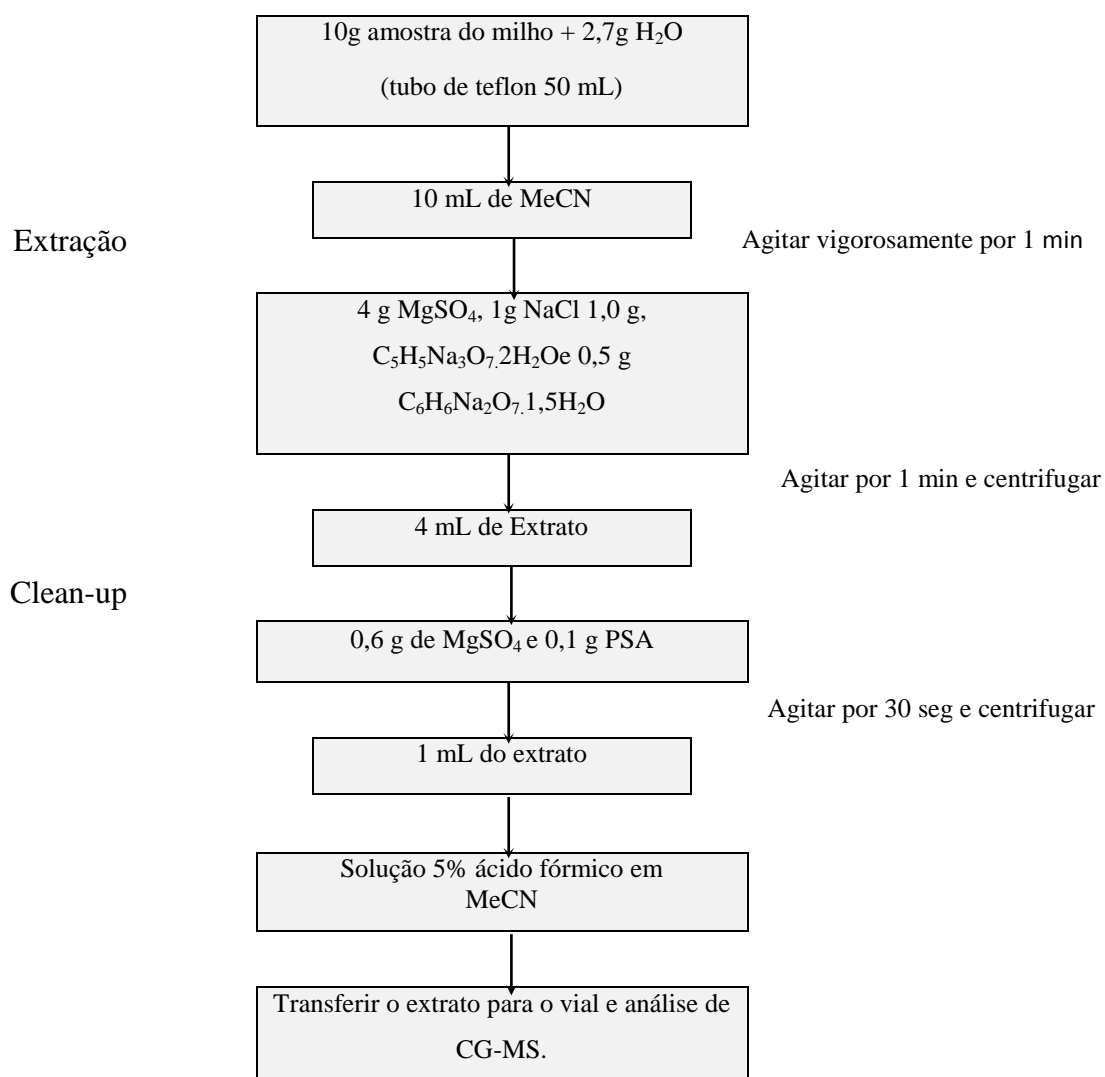


Figura 3 – Etapas do método de extração QuEchERS.

4.2.5 Condições cromatográficas do CG/MS

Para a análise cromatográfica, foi utilizado o Cromatógrafo a gás modelo *Focus CG*, *Thermo-Scientific*, EUA, acoplado a detector espectrômetro de massas *Thermo-Scientific*, modelo DSQ II, com mostrador automático, modelo AS 3000, do Laboratório de Análises para Certificação de Produtos do Caju – LABCAJU/NUTEC. Para a separação cromatográfica foi utilizada a coluna capilar RTX -5MS (5% de difenil), 95% dimetilpolisiloxano) 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm de filme. As temperaturas da fonte de ionização e da interface foram 200° e 270°, respectivamente. A rampa de temperatura teve início de 5°C/min e até 280°C, a 30°C/min. O gás de arraste utilizado foi o Hélio, com fluxo de 1mL/min.

A princípio, o método foi determinado qualitativamente através de uma mistura µg/mL no modo de varredura – SCAN. Para análise quantitativa foi utilizado método do íon seletivo – SIM (*Selected Ion Monitoring*), através da seleção das relações M/Z mais abundantes, obtidos através dos cromatogramas do modo SCAN.

Os tempos de retenção, a massa molar e os íons de cada agrotóxico, selecionados para a análise por CG-EM no modo de ionização por impacto de elétrons (EI), utilizando quadrupolo linear como analisador de massas e modo SIM de aquisição estão listados na tabela 5.

Tabela 5 – Agrotóxicos analisados por CG-MS modo de aquisição SIM, valores de T_R , massa molar e íons monitorados.

Princípio ativo	T_R (min)	Íon Base	Íons de Qualificação		MM(g mol ⁻¹)
Alacloro	11,82	160	188	146	269,77
Ametrina	11,84	227	212	170	227,12
Atrazina	9,52	200	215	173	215,68
Ciproconazol	17,26	222	139	224	287,60
Clorpirifos	13,15	97	197	199	350,89
Deltametrina	31,81	253	181	255	505,00
Esfenvalerato	6,81	125	152	167	419,90
Fempropatrina	22,1	97	181	125	349,00
Fenitrotona	12,43	125	260	277	437,50
Lambda-Cialotrina	8,87	198	141	181	449,85

Malationa	12,81	173	125	127	330,35
Metalaxyl	10,69	132	148	174	279,33
Parationa-metílica	11,57	263	125	109	292,30
Permetrina CIS	25,8	183	163	127	391,30
Permetrina TRANS	26,1	183	163	127	391,30
Propiconazol a	19,42	173	259	175	102,16
Propiconazol b	19,68	173	259	175	102,16
Simazina	9,44	201	186	173	201,65
Triazofos	18,87	161	162	172	410,41
Trifloxistrobina	19,72	116	131	145	26,070
Trifluralina	8,6	306	264	290	335,28

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3 Validação do método QuEChERS/CG-MS para análise multirresíduos em matrizes de milho

4.3.1 Seletividade

Para verificar a seletividade, utilizou-se o detector de espectro de massa através de modo de monitoramento do íon-seletivo (SIM), que tem o objetivo de monitorar os fragmentos selecionados para cada agrotóxico, e é importante para comprovar que o pico cromatográfico é associado a um só analito.

4.3.2 Determinação dos valores de LD e LQ

Os limites de detecção e quantificação foram estimados pelo método da relação sinal / ruído. O limite de quantificação foi estimado como três vezes o valor obtido para o limite de detecção. Esses limites foram comparados com os limites máximos de resíduos (LMR) permitidos pela ANVISA (2018), para a verificação do método analítico proposto.

4.3.3 Linearidade das curvas analíticas

Para a verificação da linearidade foram utilizados os coeficientes de determinação (R^2), para um conjunto de amostras de solvente adicionadas a uma mistura

de todos os padrões dos analitos. Para isso, foram estabelecidos cinco níveis de concentração, 0,05; 0,075; 0,1; 0,2 e 0,8 mg kg⁻¹. A linearidade foi avaliada utilizando as orientações da ANVISA (2003), que recomendam R² superior a 0,99.

4.3.4 Precisão

A precisão do método foi avaliada através do estudo de repetibilidade, em três níveis de concentrações, baixa (0,05 mg kg⁻¹), média (0,1 mg kg⁻¹) e alta (0,8 mg kg⁻¹) e em replicatas (n=6), seguindo recomendações da ANVISA, com resultados expressos por meio do coeficiente de variação (CV%). Conforme as orientações da ABNT NBR 14029 (2005) e pela *European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General* (2014), na avaliação de métodos cromatográficos, é aceitável um valor 23 e 20 % para níveis de concentração 100µg/L.

4.3.5 Ensaios de fortificação para recuperação (%)

Para a avaliação da exatidão (recuperação) são utilizados, como referência, valores de recuperação na faixa de 70 a 120%, conforme estabelecido pela ANVISA (2007) e pela *European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General* (2014), para validação de métodos analíticos. Para os ensaios de recuperação foram utilizados três níveis de fortificação para a cultura do milho, baixo, intermediário e alto. Os valores de concentração utilizados foram, 0,05; 0,1 e 0,8 mg kg⁻¹, correspondentes a cada nível de fortificação. Para cada concentração, foram empregadas três replicatas, resultantes da adição do analito ao branco da amostra.

4.4 Avaliação do potencial de contaminação de agrotóxicos em corpos hídricos

4.4.1 Propriedades Físico-químicas dos agrotóxicos

A partir da definição dos agrotóxicos utilizados em água, foram coletadas as informações sobre as características e propriedades físico-químicas desses compostos, a partir da base de dados da ANVISA e do *Pesticide Properties Database* (PPDB). Foram obtidas as seguintes propriedades físico-químicas: solubilidade (S), coeficiente de

partição no octanol-água (K_{ow}), especiação, constante de Henry (K_H), meia vida (DT_{50}) e coeficiente de adsorção (K_{oc}).

A solubilidade de um agrotóxico em água refere-se à quantidade máxima da molécula (pura) que pode ser dissolvida em água, a uma determinada temperatura e pH. Expressa a tendência de o agrotóxico ser carregado superficialmente no solo pela água de chuva e afetar os reservatórios de águas superficiais (BARRIGOSI, et al 2005).

Outra propriedade relevante para a descrição dos agrotóxicos é o coeficiente de partição no octanol-água (K_{ow}). Esse coeficiente mede o caráter hidrofóbico ou hidrofílico de uma molécula. Agrotóxicos lipofílicos ($\log K_{ow} > 4,0$) tendem a ser acumulados (sorvidos) em materiais lipídicos, como a matéria orgânica do solo, apresentando baixa mobilidade. De modo complementar, agrotóxicos hidrofílicos ($\log K_{ow} < 1,0$) são mais solúveis em água e, portanto, apresentam baixo potencial de sorção.

Os agrotóxicos também podem ser caracterizados por meio de uma propriedade físico-química denominada especiação, que está relacionada ao caráter iônico, especificado através do valor de pK_a . O valor de pK_a é associado ao valor do parâmetro pH do meio. Admitindo-se que determinados pesticidas possuem caráter ácido (HA), pode-se determinar a fração das espécies químicas predominantes na solução em com base no valor do pH. Para isso, empregam-se as equações 4 e 5, onde pH é a única variável independente e pK_a é constante.

$$\alpha_{HA} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}} \quad (4)$$

$$\alpha_{A^{-1}} = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} \quad (5)$$

Essas equações propiciam a determinação da fração neutra (HA) e da fração aniônica (A^{-1}) dos agrotóxicos associados a cada valor de pH. Dessa forma, quando o pH do meio é igual ao valor de pK_a da espécie 50% das moléculas do agrotóxico encontram-se ionizadas. Para valores de $pH > pK_a$, a concentração da fração aniônica do agrotóxico predomina na solução, enquanto para $pH < pK_a$ ocorre predominância da fração neutra (MILHOME, 2009).

Outra propriedade importante é a constante da Lei de Henry (K_H), pois permite a determinação da volatilização de agrotóxicos quando dissolvidos em água

(REGITANO; BONFLEUR, 2011). De forma genérica, admite-se, que compostos com K_H menores que $10^{-5} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ apresentam baixa volatilidade.

Além das propriedades previamente apresentadas, a descrição dos agrotóxicos também pode ser feita por meio do coeficiente de adsorção (K_{oc}) e da meia vida (DT_{50}). O K_{oc} permite que se preveja a tendência do agrotóxico a ser adsorvido na matéria orgânica no solo, enquanto que a meia vida é um parâmetro empregado para a determinação dos efeitos ambientais associados ao potencial de lixiviação, volatilização e degradação de diversos compostos químicos (CABRERA et al., 2008). Agrotóxicos que possuem K_{oc} inferior a 50 são considerados de alta mobilidade; valores entre 150-500 indicam agrotóxicos moderadamente móveis, e valores acima de 2.000, sugerem agrotóxicos com baixa mobilidade no solo (MILHOME et al., 2009).

4.4.2 Método GOSS – Análise do potencial de contaminação de águas superficiais

A análise de risco de contaminação de águas superficiais é feita pelo método de GOSS, que propõe critérios que classificam cada princípio ativo em Alto, Médio ou Baixo potencial de contaminação associado ao sedimento ou dissolvido em água, considerando-se a meia vida do princípio ativo no solo ($DT_{50_{solo}}$), o coeficiente de adsorção a matéria orgânica no solo (K_{oc}) e a solubilidade em água. Os parâmetros a serem considerados para Alto ou Baixo potencial de contaminação associado ao sedimento ou dissolvido em água estão sintetizados na Tabela 6.

As substâncias que não se enquadram em nenhum dos critérios relacionados são consideradas como tendo médio potencial de transporte (ANDRADE et al., 2011).

Tabela 6 – Método de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais.

A) Potencial de transporte associado ao sedimento			
	$DT_{50 \text{ solo}}$ (d)	K_{oc} (mL g⁻¹)	S (mg L⁻¹)
Alto potencial	≥ 40	≥ 1000	-
	≥ 40	≥ 500	$\leq 0,5$
Baixo potencial	< 1	-	-
	≤ 2	≤ 500	-
	≤ 4	≤ 900	$\geq 0,5$

≤ 40	≤ 500	$\geq 0,5$
≤ 40	≤ 900	≥ 2

B) Potencial de transporte dissolvido em água

	DT ₅₀ solo (d)	K _{oc} (mL g ⁻¹)	S (mg L ⁻¹)
Alto potencial	>35	< 100000	≥ 1
	< 35	≤ 700	≥ 10 e ≤ 100
Baixo potencial	-	≥ 100000	-
	≤ 1	≥ 1000	-
	< 35	-	< 0,5

Fonte: GOSS (1992): DT₅₀: meia-vida; K_{oc}: coeficiente de adsorção à matéria orgânica; S: solubilidade em água.

4.5 Análise de resíduos de agrotóxicos na água

4.5.1 Coleta de Amostras de água

As amostras de água superficial destinada ao consumo e irrigação foram coletadas da Barragem Assentamento Pompeu, localizada na comunidade do Sítio Poço Escuro no município de Acarape – CE. Essa barragem é construída sazonalmente pelos produtores rurais da localidade, sobre o Rio Pacoti, em períodos de estiagem.

As amostras foram coletas em três diferentes pontos de amostragem sendo um ponto no centro da barragem (P1) outro na borda da barragem (P2), e o outro na sangria (P3). As coletas foram realizadas no mês de Dezembro/2017, Março e Maio/2018, abrangendo coletas no período chuvoso e na estiagem.

Para a coleta das amostras de água foi utilizada um recipiente de vidro com volume de 1 L, previamente lavado e mantido em ambiente refrigerado (5°C), seguindo as recomendações do métodos padrão para o exame de água e águas residuais (APHA, 2005). Após as etapas das coletas, as amostras foram levadas para o Laboratório de Análises para Certificação de Produtos do Caju (LABCAJU) da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Estado do Ceará (NUTEC).

4.5.2 Extração dos agrotóxicos em água

Na realização da extração dos compostos, amostras de (25 mL) foram transferidas para vial de 40 mL, com tampa de septo silicone/teflon e uma barra magnética para auxiliar na agitação da solução. Em seguida a fibra SPME (polidimetilsiloxano-PDMS; 100 μm) foi exposta no modo direto, sob agitação (150 rpm), a $28 \pm 2^\circ\text{C}$. Após a retenção dos analitos, a fibra, foi recolhida e exposta no CG/MS/MS/Ion-trap durante 15 min para dessorção dos analitos.

4.5.3 Condições cromatográficas para a análise de água

Para a análise cromatográfica, foi utilizado o CG-IT/MS/MS (modelo DSQII, Thermo, EUA), do Laboratório de Análises para Certificação de Produtos do Caju – LABCAJU/NUTEC. As separações foram realizadas em coluna RTX -5MS com rampa de temperatura de 100°C (inicial) por 1 min, $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 150°C , 5°C.min^{-1} até 230°C e $30^\circ\text{C min}^{-1}$ até 280°C . A temperatura do injetor, fonte e interface foram 250°C , 200°C e 270°C respectivamente, com modo impacto de elétrons (EI). O hélio foi usado como gás de transporte, com fluxo 1mL min^{-1} .

4.6 Validação do método SPME/CG-EM/Ion Trap para análise multirresíduos de agrotóxico em água

4.6.1 Seletividade

Para a verificação da seletividade do método nas amostras de água, também foi utilizado o detector de espectro de massa através de modo de monitoramento do íon-seletivo (SIM), para o monitoramento dos fragmentos selecionados em cada agrotóxico.

4.6.2 Determinação dos valores de LD e LQ

A estimativa dos limites de detecção e quantificação também foi realizada por meio do método da relação sinal/ruído, com limite de quantificação obtido a partir do limite de detecção. Esses limites foram comparados com os limites máximos de resíduos (LMR) estabelecidos pela portaria do Ministério da Saúde 2914/2011.

4.6.3 Linearidade das curvas analíticas

Para a análise da linearidade das curvas analíticas em amostras de água, foram estabelecidos cinco níveis de concentração, 0,5; 05; 10; 20 e 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Da mesma forma que foi estabelecido para as amostras de milho, também foram empregados os coeficientes de determinação (R^2), para amostras de solvente adicionadas a padrões dos analitos. A linearidade foi avaliada utilizando as orientações do ANVISA, que recomendam R^2 acima de 0,99.

4.6.4 Precisão

Foram realizados estudos de repetibilidade para a avaliação da precisão do método analítico nas amostras de água. Foram admitidos três níveis de concentrações, baixa, média e alta e em replicatas ($n=6$), seguindo recomendações da ANVISA, com resultados expressos por meio do coeficiente de variação (CV%). Conforme as orientações da ABNT NBR 14029 (2005), na avaliação de métodos cromatográficos, é aceitável um valor 23 e 20 % para níveis de concentração 100 $\mu\text{g/L}$.

4.6.5 Ensaio de fortificação para recuperação (%)

A exatidão (recuperação) do método analítico foi avaliada, tendo como referência, valores de recuperação na faixa de 70 a 120%, conforme estabelecido pela ANVISA (2007) e pela *European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General* (2014), para validação de métodos analíticos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos agrotóxicos autorizados para a cultura do milho

Com base no levantamento dos princípios ativos utilizados pelos agricultores da região do município de Acarape – CE foram identificados os seguintes compostos para o cultivo do milho: atrazina, cipermetrina, dimetoato, glifosato, lambda-cialotrina, metomil, paraquat e parationa-metífica. Desses agrotóxicos, foram selecionados apenas a atrazina, a lambda-cialotrina e a parationa-metífica, pois possuíam padrões cromatográficos definidos pelo LABCAJU. Além desses três agrotóxicos, visando englobar princípios ativos que não foram citados pela EMATER-CE ou não foram declarados pelos produtores agrícolas, foram incluídos os agrotóxicos autorizados pelo MAPA para a cultura do milho, conforme apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Características dos agrotóxicos autorizados para a cultura do milho.

Agrotóxico	Fórmula molecular	Classe*	Grupo químico	Toxicidade
Alacloro	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	H	Cloroacetanilida	III
Ametrina	$C_9H_{17}N_5S$	H	Triazina	III
Atrazina	$C_8H_{14}ClN_5$	H	Triazina	III
Ciproconazol	$C_{15}H_{18}ClN_3O$	F	Triazol	III
Clopirifós	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	H	Organosfosforado	II
Deltametrina	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	I/F	Piretróide	III
Fenitrotiona	$C_9H_{12}NO_5PS$	I/F	Organosfosforado	II
Fempropatrina	$C_{22}H_{23}NO_3$	I/A	Piretroide	II
Lambda cialotrina	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	I	Piretróide	III
Malationa	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	I/A	Organosfosforado	III
Metalaxil	$C_{15}H_{21}NO_4$	F	Acilalaninato	II
Parationa-metífica	$C_8H_{10}NO_5PS$	I/A	Organosfosforado	I
Permetrina CIS	$C_{21}H_{20}Cl_2O$	I/F	Piretroíde	III
Permetrina TRANS	$C_{21}H_{20}Cl_2O$	I/F	Piretroíde	III

Propiconazol a	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$	F	Triazol	II
Propiconazol b	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$	F	Triazol	II
Simazina	$C_7H_{12}ClN_5$	H	Triazina	III
Triazofós	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$	I/A/N	Organosfosforado	II
Trifluralina	$C_{13}H_{16}F_3N_3O$	H	Dinitroanilina	III
Trifloxistrobina	$C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$	F	Estrobilurina	II

A: acaricida; F: fungicida; H: herbicida; I: inseticida; N: nematocida; C: cupimcida ** I: extremamente tóxico; II: altamente tóxico; III: medianamente tóxico; IV: pouco tóxico). Fonte: Adaptado de ANVISA, (2017).

Verificou-se uma grande variedade de grupos químicos, sendo os grupos de piretróide e organosfosforados os de frequências mais elevada. Esse grupo é altamente tóxico ao ser humano, podendo ocasionar reações adversas ao sistema nervoso central e periférico, ser cancerígeno ou ter ação imunodepressora, entre outros (NERO et al., 2007). Além disso, pela análise dos agrotóxicos quanto à classe, a predominância de compostos da classe de inseticida é de 45%, de fungicidas 45%, herbicidas 30%, acaricidas é de 20%. Compostos das classes dos nematocidas foram aplicados com menos frequência, com valores percentuais de 5%.

Observa-se na Figura 4 a classificação toxicológica dos agrotóxicos autorizados para o milho. Uma parcela significativa é considerada de alta toxicidade (40% Classe II), o que torna o uso desses produtos mais preocupante no que concerne aos impactos ambientais. Estes resultados ilustram a necessidade de estudos detalhados e uma revisão da utilização destes agrotóxicos e do potencial de contaminação dos aquíferos e produtos agrícolas da região em estudo.

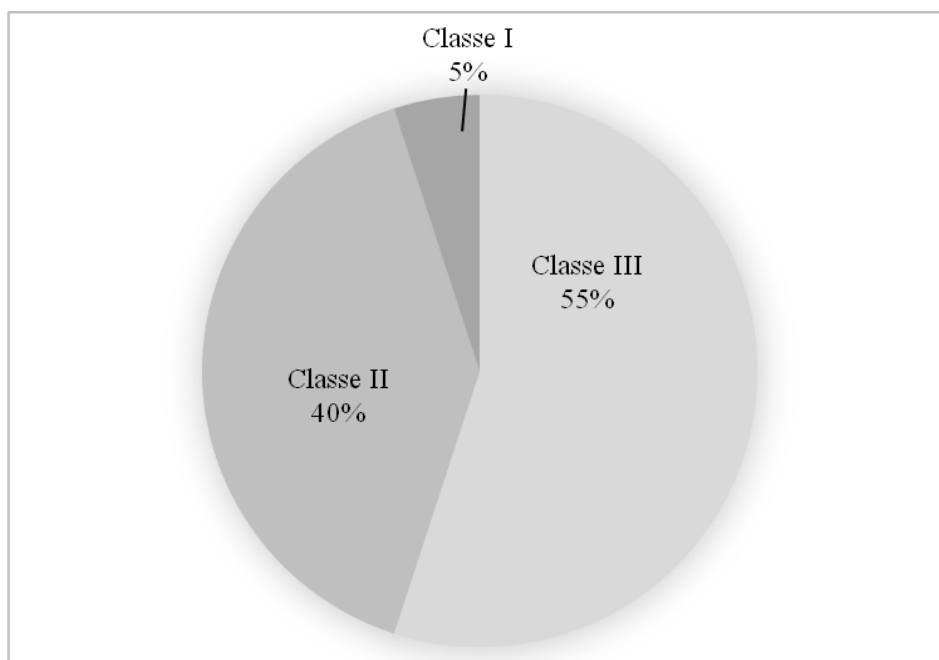


Figura 4 - Classificação toxicológica - I: extremamente tóxico; II: altamente tóxico; III: medianamente tóxico.

Fonte: Adaptado de Anvisa (2017).

5.2 Análise de resíduos de agrotóxicos no milho

5.2.1 Validação do método QuEchERS/CG-MS

Nesta seção são apresentados e discutidos os valores obtidos para os parâmetros de validação do método QuEchERS/CG-MS, utilizado para a análise de amostras de milho. Os parâmetros utilizados foram: seletividade, limite de detecção, limite de quantificação, linearidade, precisão média e recuperação para três níveis de fortificação.

Para a análise da seletividade, foram avaliados os cromatogramas da mistura dos padrões dos analitos na matriz milho, exibidos no Anexo 2. Pode-se observar que a seletividade do método foi assegurada, uma vez que não há interferentes nos picos provenientes dos agrotóxicos.

Considerando os limites de detecção e quantificação, verificou-se que o método alcançou baixos valores de limite de detecção ($LD \leq 0,0178 \text{ mg kg}^{-1}$) e quantificação ($LQ \leq 0,0587 \text{ mg kg}^{-1}$), conforme apresentado na Tabela 8. Além disso, pode-se constatar que, em relação aos limites de detecção, quase todos os compostos estão em conformidade com os limites máximos de resíduos (LMR) permitidos pela ANVISA

(2018), com exceção do triazofós. Esse mesmo composto também foi o único a não apresentar limite de quantificação viável, sendo superior ao Limite Máximo de Resíduo (LMR) estabelecido pela legislação pertinente. Apesar disso, o método analítico proposto nessa pesquisa ainda se credencia para a quantificação de agrotóxicos na matriz milho.

Tabela 8 - Limites de detecção e quantificação do método para os agrotóxicos autorizados para o milho com os respectivos LMR's e coeficientes de determinação.

Princípio ativo	LD mg kg ⁻¹	LQ mg kg ⁻¹	LMR (mg kg ⁻¹)	R ²
Alacloro	0,0012	0,0040	0,200	0,9938
Ametrina	0,0008	0,0026	0,04	0,9905
Atrazina	0,0012	0,0041	0,25	0,9921
Ciproconazol	0,0010	0,0032	0,01	0,9952
Clorpirifos	0,0003	0,0010	0,1	0,9932
Deltametrina	0,0107	0,0354	1,0	0,9944
Fempropatrina	0,0016	0,0054	0,400	0,9967
Fenitrotiona	0,0025	0,0083	1,0	0,9994
Lambda-Cialotrina	0,0072	0,0237	0,7	0,9939
Malationa	0,0002	0,0001	8,0	0,9972
Metalaxyl	0,0149	0,0490	0,05	0,9949
Parationa-metilica	0,0007	0,0024	0,1	0,9932
Permetrina CIS	0,0011	0,0036	0,1	0,9912
Permetrina TRANS	0,0015	0,0049	0,1	0,9932
Propiconazol a	0,0027	0,0091	0,1	0,9905
Propiconazol b	0,0021	0,0069	0,1	0,9901
Simazina	0,0054	0,0178	0,02	0,9923
Triazofos	0,0178	0,0587	0,01	0,9926
Trifloxistrobina	0,0026	0,0084	0,05	0,9902
Trifluralina	0,0021	0,0070	0,05	0,9978

Fonte: Elaborada pelo autor

O estudo de linearidade mostrou que os coeficientes de determinação (R²), obtidos através das curvas analíticas elaboradas com superposição de matriz, revelaram-

se adequados para os analitos estudados, satisfazendo o critério da linearidade (Tabela 8). Ou seja, esses valores estão de acordo com as orientações da ANVISA, que recomendam R^2 igual ou maior que 0,99. Dentre os analitos utilizados, os que obtiveram melhor ajuste na curva de regressão, foram a fenitrotona e a trifluralina. Os ajustes das curvas analíticas associadas a esses princípios ativos são apresentados no Anexo 1.

Para a análise da precisão foram determinados os valores médios de CV de todos os compostos avaliados, conforme mostrado na Tabela 9. Averiguou-se que o método analítico apresentou repetitividade adequada para cada princípio ativo, variando de 8,15 a 13,2%. Os valores de precisão estão em conformidade com as orientações da ABNT NBR 14029 (2005).

Na Tabela 9, também estão dispostas as taxas de recuperação dos agrotóxicos utilizados na cultura do milho, em três níveis de fortificação, baixo, intermediário e alto. De modo geral, pode-se observar que o percentual de recuperação entre os níveis de concentração variou de 71,3 a 119,7. Também verificou-se todos os valores de recuperação atenderam às recomendações da ANVISA (2007) e da *European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General*(2014).

Tabela 9 – Precisão média e recuperação para três níveis de fortificação do método.

Agrotóxico	Precisão Média (CV%)	Recuperação (%)		
		0,05	0,1	0,8
Alacloro	8,15	105,3	85,3	101,8
Ametrina	9,7	98,2	97,5	101,8
Atrazina	9,57	118,6	95,8	119,7
Ciproconazol	9,42	109,8	86,8	93,4
Clorpirifos	11,4	114,5	104,9	103,8
Deltametrina	11,3	114,7	104,8	109,9
Fempropatrina	10,9	105,2	102,1	111,4
Fenitrotona	11,9	114,3	116,0	112,7

Lambda-Cialotrina	10,7	117,1	77,3	71,3
Malationa	9,7	108,2	92,7	108,5
Metalaxyl	10,01	109,3	82,6	92,7
Parationa-metilica	10,22	115,3	90,2	92,2
Permetrina CIS	8,93	104,3	106,8	113,8
Permetrina TRANS	7,97	109,7	112,3	90,8
Propiconazol a	8,95	101,8	83,4	95,7
Propiconazol b	8,93	93,7	88,6	96,7
Simazina	11,8	110,7	111,4	108,3
Triazofos	9,45	107,7	109,9	90,8
Trifloxistrobina	10,87	83,6	78,2	90,4
Trifluralina	10,9	119,6	105,1	119,3

Fonte: Autoria Própria.

5.2.2 Determinação de agrotóxicos em amostras de milho na comunidade de Poço Escuro no município de Acarape-CE.

O método desenvolvido foi aplicado para a determinação de resíduos de agrotóxicos em três amostras de milho (A1, A2, A3), onde cada amostra corresponde a um produtor distinto, localizado na mesma comunidade.

Dentre as amostras analisadas na cultura do milho, verificou-se a presença mais acentuada do metalaxil nas amostras 01, 02 e 03, do monitoramento de dezembro de 2017, admitindo os valores 0,0607; 0,0615 e 0,0612 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 10). Esses valores de concentração superaram o Limite Máximo de Resíduo (LMR) para o milho (0,05 mg kg⁻¹). Por outro lado, esses valores de concentração geram valores de consumo diário menor que o valor da Ingestão Diária Aceitável para o metalaxil (0,08 kg dia⁻¹). Com efeito, considerando um indivíduo padrão de peso corpóreo 70 kg, e admitindo, conforme dados do IBGE (2012), que seu consumo máximo diário de milho seja de 0,052559 kg dia⁻¹, o seu consumo diário de metalaxil por kg de peso corpóreo será de 0,0000461 mg kg⁻¹, para a amostra de maior concentração (0,0615 kg dia⁻¹).

Tabela 10 – Resultados da análise de agrotóxicos para a matriz milho.

Agrotóxico	LD (mgkg ⁻¹)	01° Monitoramento (mg kg ⁻¹)			02° Monitoramento (mg kg ⁻¹)			03° Monitoramento (mg kg ⁻¹)			LMR (mgkg ⁻¹)
		A1	A2	A3	A1	A2	A3	A1	A2	A3	
Alacloro	0,0012	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,200
Ametrina	0,0008	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04
Atrazina	0,0012	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,25
Ciproconazol	0,0010	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01
Clorpirifós	0,0003	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,1
Deltametrina	0,0107	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,0
Fempropatrina	0,0016	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,400
Fenitrotiona	0,0025	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1'0
Lambda-Cialotrina	0,0072	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,7
Malationa	0,0002	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	8,0
Metalaxil	0,0149	0,0607	0,0615	0,0612	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05
Parationa-metílica	0,0007	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,1
Permetrina CIS	0,0011	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,1
Permetrina TRANS	0,0015	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,1
Propiconazol a	0,0027	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,1
Propiconazol b	0,0021	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,1
Simazina	0,0054	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02
Triazofós	0,0178	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01
Trifloxistrobina	0,0026	0,0443	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05
Trifluralina	0,0021	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05

Fonte: Elaborada pelo autor

O metalaxil possui baixa toxicidade aguda, mas é um irritante ocular moderado, sendo, por esse motivo, classificado como um composto de categoria II de toxicidade para efeitos de irritação nos olhos. Além disso, conforme estudos de toxicidade crônica em determinadas espécies de mamíferos, o composto pode produzir efeitos hepáticos negativos nessas espécies (SKY, 2017).

Outro composto que apresentou uma concentração elevada foi trifloxistrobina, detectada na amostra A1 do primeiro monitoramento realizado. O valor de concentração identificado ($0,044 \text{ mg kg}^{-1}$) atingiu um valor muito próximo do Limite Máximo de Resíduo para o milho ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) (MAPA,2018). Entretanto, fazendo-se uma análise similar ao que foi feito para o metalaxil, pode-se observar que o consumo diário de trifloxistrobina por kg de peso corporal ($0,0000303 \text{ mg kg}^{-1}$) é significativamente inferior ao IDA desse agrotóxico ($0,03 \text{ mg kg}^{-1}$).

A trifloxistrobina é prejudicial se absorvida através da pele e o contato prolongado ou frequente com a pele pode causar reações alérgicas em alguns indivíduos (TOXNET, 2018).

5.3 Avaliação do potencial de contaminação de agrotóxicos em corpos hídricos

5.3.1 Propriedades físico-químicas dos compostos estudados

Para a análise da água foram selecionados apenas seis agrotóxicos, provenientes dos compostos empregados no cultivo do milho. Esse valor é justificável, pois a quantidade de compostos analisados para a água está condicionada a existência de padrões cromatográficos definidos pelo LABCAJU para análise desses compostos em matrizes aquosas. Os princípios ativos utilizados para a água foram o alacloro, a atrazina, clopirifós, a parationa-metílica, a permetrina e a trifluralina.

Na Tabela 11, são descritos os valores das propriedades para cada agrotóxico analisado. Considerando a solubilidade, compostos tais como o alacloro, por exemplo, possuem alta solubilidade e, portanto, maior probabilidade de serem carregados pela água utilizada na irrigação ou pela chuva e atingir os corpos da água. Essa propensão do agrotóxico ser retirado do solo, verificada em agrotóxicos de elevada solubilidade, implica em uma menor permanência do composto no solo e em uma menor movimentação vertical no perfil do solo. Além disso, a maior suscetibilidade de

movimentação vertical no perfil do solo está associada à baixa retenção no solo (LAVORENTI et al, 2003).

Considerando a propriedade K_{ow} dos pesticidas analisados, os agrotóxicos clorpirifós, permetrina e trifluralina exibe comportamento lipofílico, como pode ser observado pelos altos valores de $\log K_{ow}$, explicitados na Tabela 11. Em relação à especiação, verifica-se que os compostos alacloro e atrazina, no pH ambiente (5 a 8), possuem predisposição a serem negativamente carregados.

Considerando-se a constante de Henry (KH), pode-se constatar que grande parte dos agrotóxicos empregados no município de Acarape - CE, exibe baixa volatibilidade (Tabela 11). Dentre esses compostos, destacam-se: atrazina, alacloro, clorpirifós e permetrina, que, como consequência podem perdurar mais tempo no ambiente aquático.

Avaliando-se o coeficiente de adsorção da matéria orgânica (K_{oc}), pôde-se perceber que não houve nenhum composto com alta mobilidade no solo. Entretanto houve alguns compostos que exibiram uma taxa moderada de mobilidade no solo, dentre eles podemos destacar o alacloro e atrazina. O princípio ativo atrazina também apresentou um dos maiores valores para meia no solo e na água, indicando menor taxa de degradação e, portanto, maior permanência no meio ambiente.

Tabela 11 - Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos autorizados para a cultura do milho. (PPDB, 2015).

Agrotóxico	S (mg L ⁻¹)	Log K _{ow}	pKa	K _H (Pa m ³ mol ⁻¹)	DT50 _{Soil} (d)	DT50 _H (d)	K _{oc} (mL g ⁻¹)
Alacloro	240	3.09	0.62	3.2x10 ⁻⁰³	14	0.5	335
Atrazina	35.0	2.70	1.70	1.5 x 10 ⁻⁴	75.0	86.0	100.0
Clopirifós	1.05	4.70	NA	0.48	50.0	25.5	8.151
Parationa- metílica	24	3.82	-	-	-	-	-
Permetrina	0.2	6.1	NA	1.89x10 ⁻⁰¹	13	31	100000
Trifluralina	0.221	5.27	NA	10.2	181	E	15800

S: solubilidade em água (20 ° C); K_{ow}: coeficiente de partição octanol / água (pH 7 , 20 ° C) ; K_H: constante de Henry; DT50: meia-vida; K_{oc}: coeficiente de adsorção à matéria orgânica; NA: não aplicável (espécie não sofre ionização); E: estável (muito persistente); NI: valor não informado. Fonte: Adaptado da Anvisa (2017).

5.3.2 Análise de risco de contaminação de águas superficiais

Para a determinação da estimativa do risco de contaminação das águas superficiais por agrotóxicos foi utilizado o critério GOSS, que leva a consideração a meia-vida do princípio ativo no solo (DT_{50}), sua solubilidade em água a 25°C e a constante de adsorção à matéria orgânica no solo (K_{oc}). Segundo este critério, os agrotóxicos podem ser classificados como: alto potencial de transporte associado ao sedimento em suspensão, baixo potencial de transporte devido ao sedimento em suspensão, alto potencial de transporte do agrotóxico dissolvido em água e baixo potencial de transporte do agrotóxico dissolvida em água.

A classificação segundo o método de GOSS para os agrotóxicos estudados é apresentada na Tabela 12. Dentre os princípios ativos estudados, 33,33% apresentaram alto potencial de contaminação associado ao sedimento e, 33,33% apresentaram alto potencial de contaminação através do transporte dissolvido em água. Cerca de 33,33% dos compostos apresentaram médio potencial de contaminação para o potencial de transporte associado ao sedimento e 50% médio potencial no que diz respeito ao potencial de contaminação associado ao transporte dissolvido em água. Enquanto 16,66% são inconclusivo no que diz respeito ao potencial de contaminação associado ao sedimento e 16,66%, inconclusivo em relação ao potencial de contaminação associado ao transporte dissolvido em água. Os agrotóxicos que apresentaram alto potencial de contaminação associado ao sedimento foram os seguintes: clorpirifós e trifluralina, e os que apresentaram alto potencial de contaminação através do transporte dissolvido em água foram: atrazina e clorpirifós.

Além disso, verificou-se que os compostos alacloro e atrazina foram classificados como baixo potencial de transporte associado ao sedimento. Os compostos permetrina e trifluralina de transporte dissolvido em água.

Tabela 12 - Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais por agrotóxicos utilizados no Município de Acarape-CE (Método GOSS).

Princípio ativo	Potencial de transporte associado ao sedimento		Potencial de transporte dissolvido em água	
	Critério	RES	Critério	RES
Alacloro	$DT_{50_{solo}} \leq 40, K_{oc} \leq 500, S \geq$	BP	NA	MP

	0,5			
Atrazina	NA	MP	DT50 _{solo} >35, K _{oc} < 100.000, S ≥ 1	AP
Clorpirifós	DT50 _{solo} ≥ 40, K _{oc} ≥ 1000	AP	DT50 _{solo} >35, K _{oc} < 100.000, S ≥ 1	AP
Parationa-metflica	I	I	I	I
Permetrina	NA	MP	DT50 _{solo} < 35, S< 0,5	BP
Trifluralina	DT50 _{solo} ≥ 40, K _{oc} ≥ 500, S ≤ 0,5	AP	K _{oc} ≥ 10000	BP

BP: baixo potencial; MP: médio potencial; AP: alto potencial; I: inconclusivo (dado não disponível). Fonte: Adaptado de Anvisa (2017).

5.4 Análise de resíduos de agrotóxico na água

5.4.1 Validação do método SPME/CG-MS/Ion Trap

Na Tabela 13, são apresentados os valores obtidos para os parâmetros de validação do método SPME/CG-IT/MS/MS, considerando as amostras de água. Os parâmetros utilizados foram: limite de detecção, limite de quantificação, coeficiente de determinação, precisão média e recuperação para três níveis de fortificação.

Avaliando os valores encontrados de LD e LQ, que foram estimados pelo método da relação sinal / ruído, podemos observar que estes alcançaram baixos valores de limite de detecção ($LD \leq 1 \mu\text{g L}^{-1}$) e quantificação ($LQ \leq 3\mu\text{g L}^{-1}$). De acordo com a Tabela 13, pode-se constatar que, em relação aos limites de detecção, todos os compostos estão em conformidade com os limites máximos de resíduos (LMR) estabelecidos pela portaria 2.914/2011.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 13, pode-se verificar que os coeficientes de determinação (R^2), obtidos através das curvas analíticas elaboradas sem superposição de matriz, revelaram-se adequados para os analitos estudados, considerando que são maiores que 0,99, satisfazendo o critério da linearidade. Ou seja, esses valores estão de acordo com as orientações da ANVISA e do INMETRO.

Em relação à precisão do método, os valores médios de CV de todos os compostos avaliados apresentaram repetitividade adequada, variando de 10 a 17. Ou

seja, os valores de precisão estão em conformidade com as orientações da ABNT NBR 14029 (2005).

Considerando a avaliação da exatidão, pode-se observar, na Tabela 13, que o percentual de recuperação entre os níveis de concentração variou de 40 a 113. Também verificou-se que quase todos os valores de recuperação atenderam às recomendações da ANVISA (2007), com exceção do composto trifluralina, em um nível baixo de fortificação.

Tabela 13 - Limites de detecção e quantificação do método para os agrotóxicos autorizados para a água com os respectivos LMR's e coeficientes de determinação.

Princípio ativo	Precisão Média (CV%)	Recuperação (%)			LD $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ $\mu\text{g L}^{-1}$	VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R ²
		Baixo	Médio	Alto				
Alacloro	12	85	85	96	0,02	1,0	20	0,9958
Atrazina	10	78	81	89	0,02	0,05	2	0,9906
Clorpirifós	12	95	101	102	0,02	0,5	30	0,9922
Paration metil	17	65	77	92	0,2	0,5	9	0,9995
Permetrina	10	93	113	108	1	3	20	0,9965
Trifluralina	14	40	88	82	0,20	0,50	20	0,9951

Fonte: Elaborada pelo autor

5.4.2 Análise de agrotóxicos em amostras de água na comunidade de Poço Escuro no município de Acarape-CE.

Foram analisadas três amostras de água superficial, coletada em três pontos distintos, sendo um ponto no centro da barragem (A1), outro na borda da barragem (A2), e o outro na sangria (A3). Os monitoramentos foram realizados no mês de Dezembro/2017, Março e Maio/2018, abrangendo coletas no período chuvoso e na estiagem.

Em todas as amostras analisadas da matriz aquosa, não foi detectada presença de agrotóxicos. Os níveis residuais de todos os compostos apresentaram resultados abaixo do Limite de Detecção (LD). Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados da análise de agrotóxicos para a água.

Agrotóxico	01°			02°			03°			VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Monitoramento ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Monitoramento ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Monitoramento ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	A1	A2	A3	A1	A2	A3	A1	A2	A3	
Alacloro	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	20
Atrazina	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	2
Clorpirifós	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	30
Paration metil	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	9
Permetrina	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	20
Trifluralina	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	20

Fonte: Elaborada pelo autor

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para a obtenção do potencial de contaminação dos agrotóxicos em água superficial do município de Acarape – CE, foi utilizado o método GOSS. Através da aplicação do método GOSS, os compostos clorpirifós, pendimentalina e trifluralina apresentaram alto potencial de contaminação associado ao sedimento. Enquanto os compostos atrazina, clorpirifós e metolaclo mostraram alto potencial de contaminação através do transporte dissolvido em água. Além disso, Os resultados indicaram que 18,33% e 37,5% dos agrotóxicos estudados são considerados extremamente tóxicos e altamente tóxicos, o que torna o uso desses produtos mais preocupante no que concerne aos impactos ambientais.

Com relação a validação do método para análise de resíduos de agrotóxicos na cultura do milho e na água, verificou-se que o método apresenta características adequadas de desempenho (seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e recuperação), mostrando-se viável a determinação de agrotóxicos na cultura do milho e na água, dado que atende as exigências impostas pelos manuais de validações.

De acordo com os resultados associados ao monitoramento da cultura do milho, observou-se que foram detectados os compostos metalaxil e trifloxistrobina. Para o metalaxil, foram identificados valores de concentração maiores que o Limite Máximo de Resíduo (LMR) para o milho. Por outro lado, esses valores de concentração geraram valores de consumo diário menores que o valor da Ingestão Diária Aceitável para o metalaxil. Para a trifloxistrobina, foram detectados valores de concentração muito próximos do LMR para o milho. Mas, considerando o consumo diário por kg de peso corporal, verificou-se que o valor consumido de trifloxistrobina era significativamente inferior ao IDA catalogado para esse composto. Entretanto, deve-se atentar para os riscos associados a esses compostos, dado que possuem alta toxicidade (categoria II), podendo produzir reações alérgicas em indivíduos expostos a esses agrotóxicos.

Os compostos detectados na matriz do milho, produzem efeitos de toxicidade crônica relevantes no homem e, portanto, devem ser objetos de monitoramento.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003, Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. 2003. Diário Oficial da União de 02 de junho de 2003. Brasília (Brasil).

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Guia para o controle da qualidade para análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos para os laboratórios integrados do PARA. Brasília, 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Monografia de produtos agrotóxicos.** [On-line]. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm>. Acesso em: 20 março, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Índice monográfico.** [On-line]. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/M31%2B%2BMetalaxil-M.pdf/e04f145a-5908-4558-97cc-2445b045e0ae>. Acesso em: 12 de junho, 2018.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J.; ŠTAJNBAHER, D.; SCHENCK, F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC international**, v. 86, n.2, p. 412-431, 2003.

ANDRADE, A. S.; QUEIROZ, V.T.; LIMA, D.T.; DRUMONS, L. C. D.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em municípios do Alto Paranaíba MG. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1129-1135, 2011.

ANTONINO, A. C. D.; SAMPAIO, E. V. S. B.; ATTILIO DALL’OLIO, A.; SALCEDO, I. H. Balanço hídrico em solo com cultivos de subsistência no semi-árido

do nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 4, n. 1, p.29- 34, 2000.

APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, 2005.

ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 19, p. 2145-2148, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 14029**: agrotóxicos e afins – validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, 2005.

AZEVEDO, J. C. R.; MOURA. E. R. R.; SANTOS, M. M. Determinação de pesticidas na água e sedimento do Rio Piquiri. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 9, n. 3, p. 651-671, 2016.

BARBOSA, P. G. A. **Desenvolvimento de método analítico para determinação multirresíduo de agrotóxicos em abacaxi utilizando as técnicas QUECHERS E CG-EM**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

BARROS, C. B. Validação de métodos analíticos. **Biológico**, v. 64, n. 2, p. 175-177, 2002.

BONANSEA, R. I.; AMÉ, M. V.; WUNDERLIN, D. A. Determination of priority pesticides in water samples combining SPE and SPME coupled to GC-MS. A case study: Suquia River basin (Argentina). **Chemosphere**, n. 90, v. 6, p. 1860-1869, 2013

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.

BARRIGOSI, J.A. F. ; LANA, A. C.; FERREIRA, E. Inseticidas Registrados para a Cultura do Arroz e Análise de Parâmetros Indicadores de seu Comportamento no Ambiente. EMBRAPA, ISSN 1678-9636, 2005.

BRASIL. Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e da outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L7802.htm. Acesso em 11 Set. 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de dezembro de 2011. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e da outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 14 de dezembro de 2011.

BRITO, F. B.; SILVA, T. M. M.; VASCO, A. N.; NETO, A. A. O. CARVALHO, C. P. Avaliação do risco de contaminação hídrica por agrotóxicos no perímetro irrigado Betume no Baixo rio São Francisco. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**, v. 9, n.3, p. 158 - 170, 2015.

BRITTO, F. B.; VASCO, A. N.; PEREIRA, A. P. S.; JUNIOR, A. V. M.; NOGUEIRA, L. C. Herbicidas no alto Rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, n. 2, p. 390-398, 2012.

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

CABRERA, L.C.; MARTINS, M. L.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O.D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Extração em fase Sólida Dispersiva na determinação de resíduos e contaminação em alimentos. **Scientia Chromatographica**, v. 4, n. 3, p. 227-240, 2012.

CALDAS, E. D.; SOUZA, I. C. K. R. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticida na dieta brasileira. **Saúde Pública**, v.34, n. 5, p. 529-537, 2000.

CALDAS, S.; ZANELLA, R.; PRIMEL, E. Risk Estimate of Water Contamination and Occurrence of Pesticide in the South of Brazil, *Herbicides and Environment*, Andreas Kortekamp (Ed.), ISBN: 978-953-307-476-4, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/herbicides-andenvironment/risk-estimate-of-water-contamination-and-occurrence-of-pesticide-in-the-south-of-brazil>, 2011.

CARMO, S. V.; OLIVEIRA, A. C.; BASTOS, L. H. P.; CARDOSO, M. H. W. M. Otimização e validação de método analítico para determinação de resíduos de agrotóxicos em pimentão. **Revista Analytica**, p. 26-36, 2016.

CARNEIRO, R. P.; OLIVEIRA, F. A. S.; MADUREIRA, F. D.; SILVA, G.; SOUZA, W. R.; LOPES, R. P. Development and method validation for determination of 128 pesticides in bananas by modified QuEChERS and UHPLCeMS/MS analysis. **Food Control**, v. 33, n. 2, p. 413-423, 2013.

CASTRO, R. S. D.; DAIUTO, E. R.; VIEITES, R. L. Análise microbiológica e de pesticidas em tomates consumidos em restaurantes em Botucatu-SP. **Nativa**, v. 4, n. 6, p. 398-402, 2016.

CERATTI, R.; SILVEIRA, D. C.; BONETTI, L. P., ZIMERMMANN JÚNIOR, A. Análise da qualidade fisiológica de sementes de milho (*Zea mays*) e de teosinto (*Euchlaena mexicana*) em diferentes substratos. In: XXIII Seminário de Iniciação científica da UNIJUÍ - RS, 2015, Ijuí-RS.

CHIARELLO, M.; GRAEFF, R. M.N.; MINETTO, L.; CEMIN, G.; SCHNEIDER, V. E.; MOURA, S. Determinação de agrotóxicos na água e sedimentos por hplc-hrms e sua relação com o uso e ocupação do solo. **Química Nova**, v. 40, n. 2, p. 158-165, 2017.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no **Diário Oficial da União** nº 053, de 18 de março de 2005, p 58-

63. Disponível em www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf. Acesso em: 11 de Set de 2017.

CONAB – CAMPANHA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira. Grãos, v.2 - Safra 2014/15, n.2 - Segundo Levantamento, Brasília, p. 1-98, nov. 2014.

CORRÊA, P. C.; MARTINS, J. H.; CHRIST, D.; MANTOVANI, B. H. M. Curvas de dessecção e calor latente de vaporização para as sementes de milho pipoca (*Zea mays*). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 2, n. 1, p. 75-79, 1998.

COSTA, L. L. F.; SANT'ANA, E.S.; SUCHARA, E. A.; BENATO, F. S.; CARASEK, E. Determinação de herbicidas usados no cultivo de arroz irrigado na Região Sul do Estado de Santa Catarina através da SPME-GC-ECD. **Química Nova**, V. 31, n. 1, p. 79-83, 2008.

DEIHIMFARD, R.; SOUFIZADEH, S. ; MOINODDINI ,S.S. ; KAMBOUZIA, J. ; ZAND, E. ; DAMGHANI,A. M ; MOSLEH,L. ; SABERPOUR, L. Evaluating risk from insecticide use at the field and regional scales in Iran. **Crop Protection**, v. 65, p. 29-36. 2014.

DENOBILO, M.; NASCIMENTO, E. S. Validação de método para determinação de resíduos dos antibióticos oxitetraciclina, tetraciclina, clortetraciclina e doxiciclina, em leite, por cromatografia líquida de alta eficiência. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 40, n. 2, p. 209-218, 2004.

DOMINGUES, M. R.; BERNARDI, M. R.; ONO, E. Y. S.; ONO, M. A. Agrotóxicos: Risco à Saúde do Trabalhador Rural. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 25, n.1, p. 45-54, 2004.

DÓREA, H. S.; GAUJAC, A.; NAVICKIENE, S.; Microextração em fase sólida: aspectos termodinâmicos e cinéticos. **Scientia Plena**, v. 4, n. 7, p. 1-7, 2008.

DORES, E. F. G.; FREIRE, E. M. D. L. Contaminação de ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em primavera do leste, mato grosso - análise preliminar. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Cultivo do Milho**. 2012. http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho_8ed/economia.htm. Acesso em 22/04/2018.

ESTEVEZ, E.; CABRERA, M.; MOLINA-DÍAZ, A.; ROBLES-MOLINA, J.; PALACIOS-DÍAZ, M. Screening of emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in reclaimed water for irrigation and groundwater in a volcanic aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain). **Science of the Total Environment**, v. 433, p. 538-546, 2012

EUROPEAN COMMISSION HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE-GENERAL. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Document n° SANCO/12571/2013, 2014.

FAO (Food and Agriculture Organization). **Agricultural database**, 2003. Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em 9 de Set 2017.

FARIAS, N. S.; CEBALLOS-MAGANA, S. G.; MUNIZ-VALENCIA, R.; GONZALEZ, J. Validation and assessment of matrix effect and uncertainty of a gas chromatography coupled to mass spectrometry method for pesticides in papaya and avocado samples. **Journal of food and drug analysis**, v. 2, n. 5, p. 501-509, 2017.

FAVRO, J.; CALDARELLI, C. E. CAMARA, M. R. G. Modelo de análise da oferta de exportação de milho brasileira: 2001 a 2012. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 53, n. 3, 2015.

FERRACINI, V. L.; PESSOA, M. C. Y. P.; SILVA, A. S.; SPADOTTO, C. A. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina

(PE) e Juazeiro (BA). **Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 11, p. 1-16, 2001.

FILHO, A. M.; SANTOS, F. N.; PEREIRA, P. A. P.; Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 139-145, 2010.

FILIZOLA, H. F; FERRACINI, V.L; SANS, L. M. A ; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaira. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

FRANCO C. R.; PELAEZ. V. A (des)construção da agenda política de controle dos agrotóxicos no brasil. **Ambiente e Sociedade**, v. 19, n. 3, p. 215-232, 2016.

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

GORCHEV, H. G.; OZOLINS, G. **Guidelines for drinking-water quality**. 4th ed.[Geneve]: World Health Organization. p.564, 2011.

GOSS, D.W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v. 6, n. 4, p.701-708, 1992.

GOUVEA, A. V.; CARDOSO, M. H. W. M.; PINTO, L. H; BASTOS, L. H. P.; BARATA-SILVA, C.; NOBREGA, A. W.; JACOB, S. C. avaliação da contaminação de amostras de soja com resíduos de agrotóxicos pelo método Quechers acetato com análise por meio de CLAE-EM/EM. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 74, n. 3, p. 225-238, 2016.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECH, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 6, p.632–637, 2008.

GUEDES, J. A. C; S, R. O; LIMA, C.G ; MILHOME, M. A. L ; NASCIMENTO, R. F Matrix effect in guava multiresidue analysis by Quechers method and gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry. **Food chemistry**, v. 199, p. 380-386, 2015.

GUIMARÃES, A. R. O uso de agrotóxicos e suas implicações nas lavouras de abacaxi no Município de Monte Alegre de Minas (MG). **Espaço em Revista**, v. 15, n. 2, p. 46 – 60, 2014.

HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa**.5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 862p, 2001.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins: histórico de vendas 2000-2012. p 42. 2015.

INMETRO DOQ-CGCRE-008 Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos. RJ. Brasil. 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE) –2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/>, acessada em Março 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE) –2012. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/>, acessada em Março 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA. **Portaria Normativa nº 84**, de 15 de outubro de 1996. Disponível em: < http://servicos.ibama.gov.br/ctf/manual/html/Portaria_84.pdf>.

INSTITUTO DE PESQUISA E ESTRATÉGIA ECONÔMICA DO CEARÁ (IPECE). **Perfil Básico Municipal- Acarape**. 2016. Disponível em: http://www.ipece.ce.gov.br/perfil_basico_municipal/2016/Acarape.pdf.

KOESUKWIWAT, U.; LEHOTAYA, S.J.; MIAO, S.; LEEPIPATPIBOON, N. High throughput analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables using QuEChERS and low-pressure gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 43, p. 6692-6703, 2010.

KOIFMAN, S.; HATAGIMA, A. **Exposição aos agrotóxicos e câncer ambiental**. 2002. Disponível em: https://portal.fiocruz.br/sites/portal.fiocruz.br/files/documentos/cap_04_veneno_ou_remedio.pdf. Acesso em 05 de Set. de 2017.

KRUTZ, L. J.; SENSEMAN, S. A.; SCIUMBATO, A. S. Solid-phase microextraction for herbicide determination in environmental samples. **Journal of Chromatography A**, v. 999, n. 1, p. 103-121, 2003.

LANÇAS, F. M. **Extração em Fase sólida**. São Carlos: RiMa, p.96, 2004^a.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em Fase Gasosa**, Acta: São Carlos, 2004b.

LARINI L. **Toxicologia dos Praguicidas**. São Paulo: Manole; 1999.

LAVORENTI, A.; ROCHA, A. A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L.; PINTO, B. O. Comportamento do diclosulam em amostras de um latossolo vermelho distroférico sob plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Sistema de Informação Científica**, v. 27, p. 183-190, 2003.

LEHOTAY, S. J.; SON, K.A HWON, H.; KOESUKEIWAT, U.; FU, W.; MASTOVKA, K.; HOH, E.; LEEPIPATPIBOON. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2548-2560, 2010.

LEITE, F.; **Validação em Análise Química**, 4a ed., Editora Átomo: Campinas, 2002.

LEITE, K. C.; TORRES, M. B. R. Uso de agrotóxicos pelos trabalhadores rurais do assentamento catingueira Baraúna-RN. **Revista Verde**, v.3, n.4, p. 6-28. 2008.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: uma guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS-PTA Assessoria e Serviços a projetos em Agricultura Alternativa, 2011.

ABDULRA'UF, L. B.; TAN, G. H. Chemometric approach to the optimization of HS-SPME/GC-MS for the determination of multiclass pesticide residues in fruits and vegetables. **Food Chemistry**, v. 167, n.77, p. 267-273, 2015.

MACÊDO, J. A. B., **Introdução a Química, Meio Ambiente e Sociedade**. Juiz de Fora-MG: 1ª ed, 487p., 2002.

MAJORS R.E. **QuEChERS. A New Technique for Multiresidue Analysis of Pesticides in Foods and Agricultural Samples**. LC-GC Europe; v. 20, n. 574, 2007.

MAPA (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUARIA E ABASTECIMENTO), 2010. Instrução Normativa nº 42, de 20 de Dezembro de 1999. Disponível em <http://www.engetecno.com.br/port/legislacao/geral_pcnr.htm>. Acesso em 01 set. 2017.

MAPA (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO), Agrofit-Sistema de agrotóxicos fitossanitários. Disponível em <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons> Acesso em: 07 de Maio de 2018.

MAPA (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO), manual de coleta de amostras do plano nacional de controle de resíduos e contaminantes em produtos de origem vegetal. Brasília, 2013.

MARASCHIN, L. **Avaliação do grau de contaminação por pesticidas na água dos principais rios formadores do pantanal matogrossense 2003**. 90f. Dissertação (Mestrado em Saúde e Ambiente) – Universidade Federal do Mato Grosso, Mato Grosso, 2003.

MARTINI, L. D. M.; CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; BUNDT, A. C.; PRIMEL, E. G LUIS AVILA, A. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Ciência Rural**, v. 42, n. 10, p.1715-1721, 2012.

MENEZES FILHO, A. **Desenvolvimento, validação e aplicação de metodologias para determinação de resíduos de agrotóxicos em manga por SPME-GC-MS e SPME-HPLC-UV-Vis**. 2010. 150 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, 2010.

MC.NAIR, H. M.; MILLER, J. M. **Basic Gas Chromatography**; Wiley-VCH; New York, NY; p.11, 1997.

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

MOREIRA, J.C; PERES, F; PIGNATI, W.A; DORES, E.F.G.C. **Relatório de Pesquisa**: Avaliação do risco à saúde humana decorrente do uso de agrotóxicos na agricultura e pecuária na Região Centro-Oeste. 2010.

NASUTI, C. Different effects of type I and type II pyrethroids on erythrocyte plasma membrane properties and enzymatic activity in rats. **Toxicology**, v.191, n. 2-3, p. 233-244, 2003.

Luís Augusto NERO, L. A.; MATOS, M. R.; BELOTO, V.; BARROS, M. A. F.; NETO, D. P.; FRANCO, B. D. G.M. Organofosforados e carbamatos no leite produzido

em quatro regiões leiteiras no Brasil: ocorrência e ação sobre *Listeria monocytogenes* e *Salmonella* spp. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 27(1): 201-204, 2007.

NETO, J. V.; GOSÇALVES, P. A. S. Resíduos de agrotóxicos em pepinos para conserva in natura e industrializados. **Horticultura Brasileira**, v. 34, n.1, p. 126-129, 2016.

OCDE-FAO (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico e Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação) (2015). *Perspectivas agrícolas 2015-2024*. Disponível em <http://www.fao.org.br/download/PA20142015CB.pdf> . Acesso em: 5 de Set. de 2017.

OLIVEIRA, L. A. M.; AZEREDO, R. A.; ARAUJO, G. L.; MANTOVANI, E. C. Estimativa de Produção em Áreas Irrigadas Sob o Cultivo da Cultura do Milho Utilizando Imagens de Satélite. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**, v. 10, n. 1, p. 400 - 409, 2016.

PAPADAKIS, E. N.; TSABOULA, A.; KOTOPOULOU, A.; KINTZIKOGLU, K.; VRYZAS, Z.; MOURKIDOU, P. E. Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: Occurrence and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 536, p. 793–802. 2015.

PELAEZ, V.; TERRA, F. H. B.; SILVA, L. R. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder do mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de Economia**, v. 36, n. 1, p. 27-48, 2010.

PENA, M.F.; AMARAL, E. H.; SPERLING, E. V.; CRUZ, V. método para determinação de resíduos de clorpirifós em alface por cromatografia a líquido de alta eficiência. *Revista Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 13, p. 37-44, 2003.

PEREIRA, L. A.; SOUSA, R. A. D. O uso intensivo de agrotóxico - a nova face da questão agrária. **Revista OKARA: Geografia em debate**, v. 10, n. 1, p. 185-194, 2016

PINHEIRO, A. I.; AMORIM, A.V.; PAIVA, R. F. A utilização do quociente de impacto ambiental: ferramenta para avaliação de impactos associados ao uso de agrotóxicos. In: XAVIER, A. R.; ALCÓCER, J. C. A.; OLIVEIRA, J. **Educação Ciência, tecnologia e Inovação**. Imprece, Fortaleza-Ce, p. 133-145, 2016b.

PINHEIRO, A. I.; FLORÊNCIO, K. C.; LAVOR, M. B.; CASTRO, R. C.; NASCIMENTO, R. F.; MILHOME, M. A. L. Theoretical estimate and multiresidue analyze using spme-gc-it/ms/ms for management of pesticides in water of the rural zone of ceará, Brazil. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**, v.9, n. 3, p. 386 – 389, 2016^a.

PORTUGAL, E. J.; BURTH, P.; FORTUNA, J. L.; Análise da contaminação por agrotóxicos em fontes de água de comunidades agrícolas no Extremo Sul da Bahia. **Revinter**, v. 10, n. 2, p. 85-102, 2017.

PPDB, (2016) Pesticide Properties DataBase, Retrieved April 23, 2016 from <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>.

PRATES, B. C.; GEBARA, S. S.; Ré-PPOPI, N. Análise de pesticida organoclorados em água usando a microextração em fase sólida por HEADSPACE com cromatografia gasosa e espectrometria de massa. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1260-1264, 2011.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Quechers: método moderno de preparo de amostras para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1-15, 2009.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. O.; MARCHEZAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado de Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 605-609, 2005.

RABELO, F. M. **Intoxicações por agrotóxicos e raticidas no Distrito Federal em 2004 e 2005. 2006.** 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde) -Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

REGITANO, J.B.; BONFLEUR, E.J. **Pesticides Residues in the environment: processes.** II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA. v. 1, 2011.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.C.G.; MELO, L.F.C. validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIZZETTI, T.M.; KEMMERICH, M.; MARTINS, M.L.; PRESTES, O.D.; ADAIME, M. D.; ZANELLA, R. Optimization of a QuEChERS based method by means of central composite design for pesticide multiresidue determination in orange juice by UHPLC–MS/MS. **Food Chemistry**, v. 196 , p. 25–33, 2015.

RUNTZEL, C. L.; GALVÃO, S.; PEREIRA, M. N.SOARES, C. E.; SCUSSEL, V. M. Resíduos de agrotóxicos do grupo de ditiocarbamatos em maçãs (*Malus domestica Borkh.*) in natura no Brasil – 10 anos. **PUBVET**, v. 11, n. 5, p. 452-459, 2017.

SALDANHA, J. T.; OLIVEIRA, A. C., OLIVEIRA, L. B., CARDOSO, M. H. W. M.; BASTOS, L. H. P. **Análise de resíduos de ditiocarbamatos na cultura de couve (*Brassica oleracea*): comparação entre dois métodos analíticos.** XIX Encontro Nacional e V Congresso Latino Americano de Analistas de Alimentos (ENAAL). Natal – RN, 2015.

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

SANDRI, E. A. **Segurança, Saúde e Ambiente: riscos químicos em lavoura de feijão da Zona da Mata – Rondônia.** 2014. 111 f. Tese (Doutorado em Ciências da Saúde) - Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

SANTOS, A. L. M.; SOUZA, J. V.; SANTANA, E. B.; CARVALHO, S. A.; SILVA, E. F. Identificação de agrotóxicos organohalogenados em morango, por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. **Almanaque Multidisciplinar de Pesquisa**, v.1, n.1, p. 167-179, 2016.

SANTOS, C. L.; SILVA, H. S.V. P.; ANDRADE, G. V.; NUNES, G. S. Avaliação da contaminação de corpos d'água adjacentes a áreas agrícolas da ilha de São Luis (MA) por agrotóxicos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 22, p. 85-95, 2012.

SANTOS, V. M. R.; DONNICI, C. L. Compostos organofosforados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 159-170, 2007.

SRHI (Secretaria dos Recursos Hídricos). Governos do Estado do Ceará. Disponível em <http://atlas.srh.ce.gov.br/>. Acesso em: 19 de Jul. de 2018.

SILVA, G. S.; JUNIOR, E. C. A.; JUNIOR, A.C.A.; EZEQUIEL, J.M.; SILVA, P. T. S. Avaliação da potencial contaminação das águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos em áreas de produção de uva para exportação no vale do São Francisco. **In: Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 12, 2014, Natal. Gestão integrada, avanços tecnológicos e regulação. Natal: ABES, 2014

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÃO TÓXICO FARMACOLÓGICA – Secretaria de Vigilância divulga dados de intoxicação por agrotóxicos no Brasil. 2010. Disponível em: http://www.fiocruz.br/sinitox_novo/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?tpl=home Acesso em 14 Março. de 2018.

SKY, Z. **Metalaxyl – toxicity, side effects, diseases and environmental impacts**. 2017. Disponível em: <http://www.chemicals.news/2017-11-18-metalaxyl-toxicity-side-effects-diseases-and-environmental-impacts.html>. Acesso: 12 de Junho, 2018.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principels of Instrumental Analysis**.4.ed. Orlando: Saunders College Publishing, p. 423, 1992.

SKOOG, D. A.; WEST, D. N.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of analytical chemistry**. 9. ed. Belmont: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2013.

SOARES, C. E. S. **Desenvolvimento de métodos hifenados com microextração em gota única para determinação de resíduos de agrotóxicos em água e solo por cromatografia gasosa**. 2015. 103 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa.

SOARES, W. L. **Uso dos agrotóxicos e seus impactos à saúde e ao ambiente: uma avaliação integrada entre a economia, a saúde pública, a ecologia e agricultura**. 2010. 150f. Tese (Doutorado em Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2010.

SOARES, D. F. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22. n. 2, 2016.

SOUSA, C. P.; BELAIDE, B. Agrotóxicos e Biodiversidade: terminologia, causas e impactos plaguicidas y biodiversidad: terminología, causas e impactos. **Revista de Direito Agrário e Agroambiental**, v. 2, n. 1, p. 168-187, 2016.

SOUSA, J. S.; CASTRO, R. C.; ANDRADE, G. A.; LIMA, C. G.; LIMA, L. K.; MILHOME, M. A. L.; NASCIMENTO, R. F. Evaluation of an analytical methodology using QuEChERS and GC-SQ/MS for the investigation of the level of pesticide residues in Brazilian melons. **Food Chemistry**, v. 141, n. 3, p. 2675-2681, 2013.

TERRA, Fabio Henrique Bittes et al. A evolução da indústria de agrotóxicos no Brasil de 2001 a 2007: a expansão da agricultura e as modificações na lei de agrotóxicos. In: **46th Congress, July 20-23, 2008, Rio Branco, Acre, Brasil**. Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural (SOBER), 2008.

THEISEN, G. **O mercado de agroquímicos**. 2012. Disponível em: <http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/15MET/mercadoagroquimico.pdf>. Acesso: 5 de Set. de 2017.

THE FOOTPRINT. Pesticides properties database (PPDB). Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/> Acesso em 19 de junho de 2018.

TOXICOLOGY DATA NETWORK. **Trifloxystrobin**. Disponível em: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+7276>. Acesso: 12 de Junho de 2018.

VALENTINE, W. M. Toxicology of selected pesticides, drugs, and chemicals. Pyrethrin and pyrethroid insecticides. **Veterinary Clinics of North America Small Animal Practice**, v. 20, n. 2, p. 375-382, 1990.

VASCO, A. N.; NETTO, A. O. A.; BRITTO, F. B.; SILVA, T. M. M. Os pesticidas e a qualidade da água no Perímetro Irrigado Califórnia no baixo Rio São Francisco. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 7, n. 1, p. 186-200, 2016.

VILCA, F. C. Validação de análise multirresíduo para determinação de pesticidas em morango. (*fragaria ananassa* Duch) e quinoa (*chenopodium quinoa* willd). Por técnicas cromatográficas GC- μ ECD e LC-MS-MS. **Revista Investig**, v. 19, n. 1, p. 05–10, 2017.

WHO. Public health impact of pesticides used in agriculture. Geneva: World Health Organization; 1990.

WORDELL FILHO, J. A.; RIBEIRO, L. P.; CHIARADIA, L. A.; MADALÓZ, J. C.; NESI, C. N. **Pragas e doenças do milho: diagnose, danos e estratégias de manejo**. Florianópolis: Epagri, 2016. 82 p. Epagri: Boletim Técnico, 170.

AXEXO 1: Curvas analíticas dos agrotóxicos Fenitrotiona e Trifluralina.

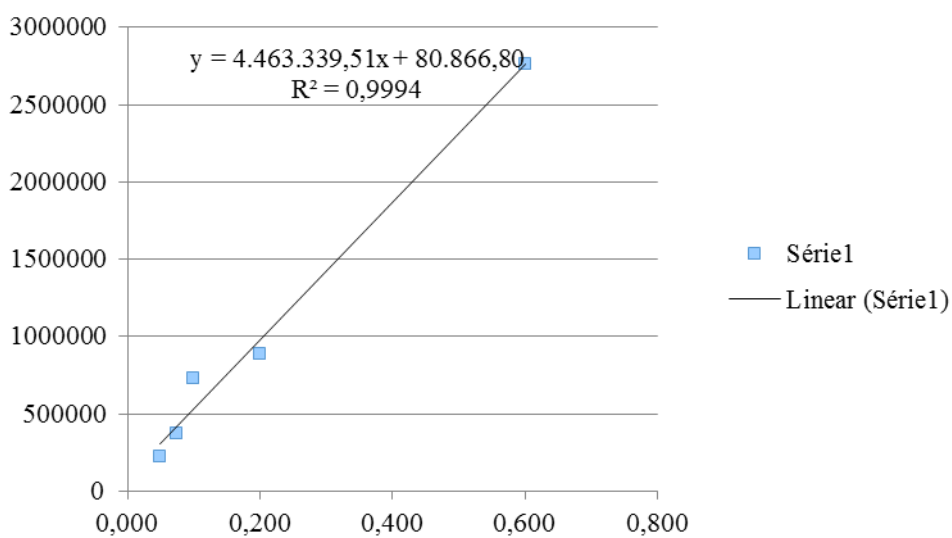


Figura 5 - Curva analítica do composto Fenitrotiona.

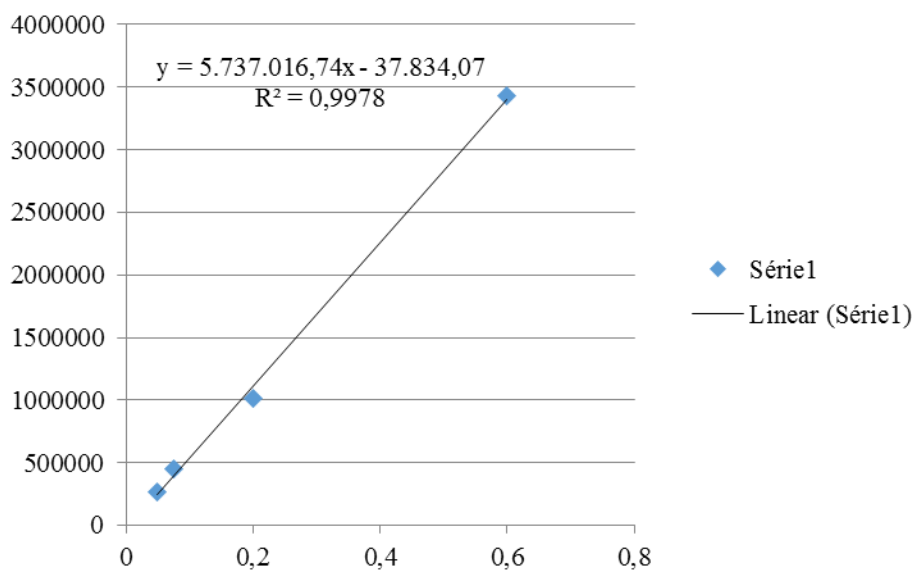


Figura 6 – Curva analítica do composto Trifluralina.

ANEXO 2: Cromatograma e espectro de massas dos agrotóxicos contaminantes.

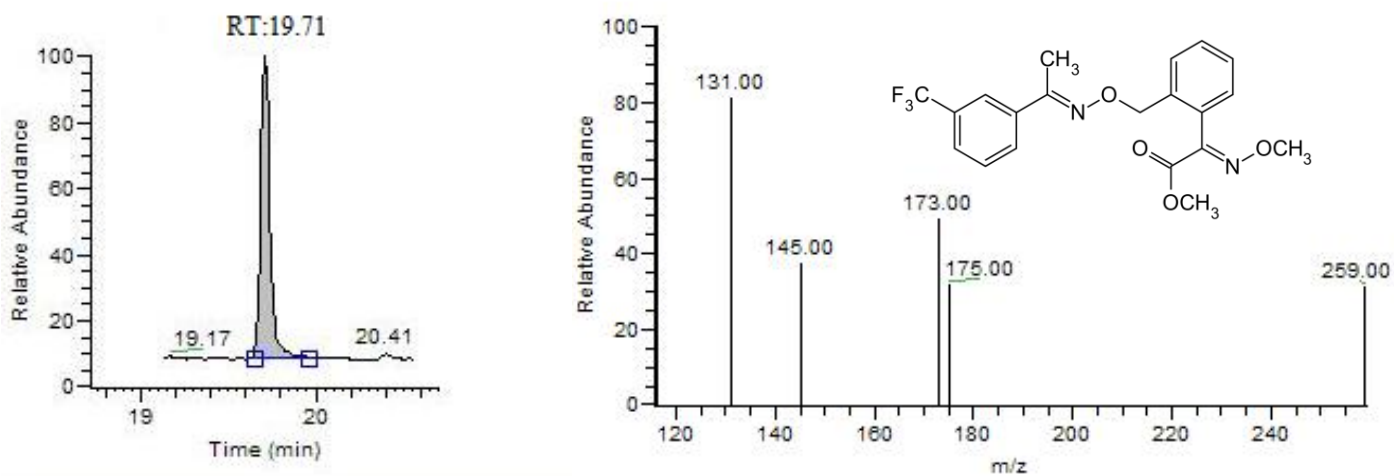


Figura 7 – Cromatograma e espectro de massa do agrotóxico trifloxistrobina.

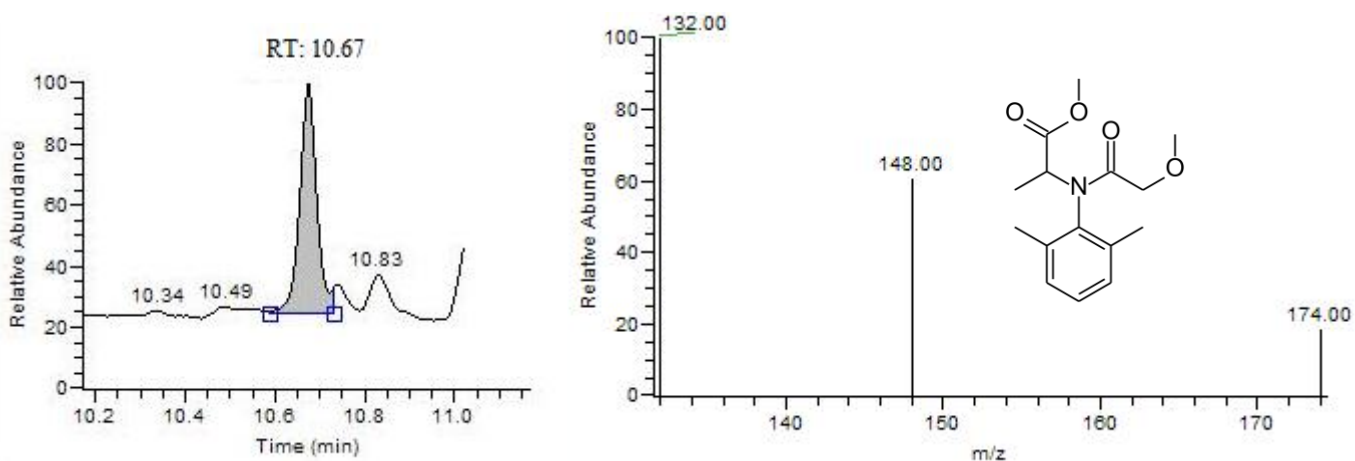


Figura 8 - Cromatograma e espectro de massa do agrotóxico metalaxil.