

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL –
MESTRADO

Bruna Vallandro Trolli

FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS PRESENTES
EM EFLUENTE LÍQUIDO DO SISTEMA *FLOAT* DE
PLANTIO DE MUDAS DE FUMO

Santa Cruz do Sul, junho de 2007

Bruna Vallandro Trolli

Dissertação de Mestrado – Bruna Trolli - 2007

FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS PRESENTES EM EFLUENTE LÍQUIDO DO SISTEMA *FLOAT* DE PLANTIO DE MUDAS DE FUMO

Ambiental da

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Tecnologia
Universidade de Santa Cruz do Sul
como requisito parcial para a obtenção
do título de Mestre em Tecnologia
Ambiental.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Rosana de
Cássia de Souza Schneider

Santa Cruz do Sul, junho de 2007
Bruna Vallandro Trolli

FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS PRESENTES EM EFLUENTE LÍQUIDO DO SISTEMA *FLOAT* DE PLANTIO DE MUDAS DE FUMO

Esta Dissertação foi submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Dra. Martha Bohrer Adaime

Universidade Federal de Santa Maria - UFSM

Dr. Enio Leandro Machado

Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC

Dra. Rosana de Cássia de Souza Schneider

Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC

Orientadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Julio e Silvana, aos meus irmãos Márcio, Matheus, Fabiane e Larissa, a minha avó Nydia e ao Cristiano pelo incentivo na realização deste sonho; aos professores do Programa de Pós – Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado, pelo ensinamento, aos professores Enio Leandro Machado, Nádia Baccar, Marcelino Hoppe e Renato Zanella (UFSM) pela colaboração, aos colegas do Mestrado, em especial a Nelma e a Fernanda pela amizade construída, a toda equipe do Laboratório de Ensino de Química pela paciência e ajuda, aos bolsistas Mariele Mazuin, Everton Machado e Gabriela Hauch pela colaboração no trabalho e, em especial a professora Rosana Schneider, pela sabedoria transmitida, pelo apoio, incentivo e encorajamento na conclusão deste trabalho.

"Há homens que lutam um dia e são bons.
Há outros que lutam um ano e são melhores.
Há os que lutam muitos anos e são muito bons.
Porém, há os que lutam toda a vida.
Esses são os imprescindíveis".

Bertolt Brecht.

RESUMO

Efluentes agrícolas contendo resíduos de pesticidas podem ser gerados na produção de várias culturas. Na região do Vale do Rio Pardo, RS, Brasil, existem os efluentes do sistema *float*, empregado no plantio do fumo. Este sistema é uma das alternativas para substituição dos canteiros convencionais de produção de mudas de fumo. O fumo é germinado e tem uma primeira fase de crescimento em bandejas de isopor dispostas sobre uma lâmina de água. Após o transplante das plantas para a lavoura, a água pode apresentar resíduos de pesticidas. Neste trabalho, foi estudada a degradação de pesticidas no efluente líquido do sistema *float*. Para a degradação de três pesticidas encontrados, foram utilizados processos oxidativos avançados (fotólise e fotoperoxidação). Os pesticidas estudados foram Metalaxil, Iprodiona e Imidacloprido, separados e misturados. As fontes de radiação ultravioleta utilizadas foram lâmpadas de vapor de mercúrio de 80, 125 e 250 W de potência. A mistura foi degradada por fotólise e fotoperoxidação. Obteve-se 70, 75 e 100 % de degradação para o iprodiona, metalaxil e imidacloprido, por fotólise com lâmpada de 250 W e 58, 80 e 100 % de degradação por fotoperoxidação com lâmpada de 125 W. Os resultados também confirmaram que o descarte do efluente do sistema *float* pode ser realizado após 41 dias, período suficiente para que a degradação seja realizada naturalmente pela incidência de radiação solar.

ABSTRACT

The agriculture effluent with pesticide residues can be generated in the production of any culture. In Vale do Rio Pardo's region, RS, Brazil, there is *float* system, used in tobacco's plantation. This system is an alternative substitution of the conventional seedbeds of tobacco's production. The tobacco is germinated and grows in the first phase, in isopor trays on a water blade. After the plants been transplanted to the soil, the water could present pesticide residues. In this work, it was studied the pesticide degradation in the liquid effluent of *float* system. For the degradation of three pesticides found in the *float*, advanced oxidation processes were used (photolise and photoperoxidation). The studied pesticides were Metalaxyl, Iprodione and Imidacloprid, separated and mixed. The sources of ultraviolet radiation were mercury vapor light bulbs of 80, 125 and 250 W of power. The mixture was degraded by photolise and photoperoxidation. One got 70, 75 and 100 % of degradation for Iprodione, Metalaxyl and Imidacloprid, by photolise with light bulb of 250 W and 58, 80 and 100 % of degradation by photoperoxidation with light bulb of 125 W. The results have also confirmed that the system *float* effluent discarding can be carried through 41 days, which is sufficient time for natural degradation by the incidence of solar radiation.

LISTA DE ABREVIATURAS

ABRAPEX	Associação Brasileira do Poliestireno Expandido
IDA	Ingestão Diária Aceitável
AFUBRA	Associação dos Fumicultores do Brasil
CG	Cromatografia Gasosa
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

COT	Carbono Orgânico Total
EC ₅₀	do inglês, <i>effective concentration</i> , para 50 % das Daphnias
EFS	Extração em Fase Sólida
EPS	Poliestireno Expandido
GPS	do inglês, <i>Global Positioning System</i>
LC ₅₀	do inglês, <i>letal concentration</i> , para 50% dos peixes
LD	Limite de Detecção
LD ₅₀	do inglês, <i>letal dose</i> , para 50% dos ratos
LQ	Limite de Quantificação
ONU	Organização das Nações Unidas
p.c	Peso Corpóreo
pH	Potencial Hidrogeniônico
Sindifumo	Sindicato da Indústria do Fumo
UNISC	Universidade de Santa Cruz do Sul
UTM	do inglês, <i>Universal Transverse Mercator</i>
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta de 315 a 400 nanômetros
UVB	Ultravioleta de 280 a 315 nanômetros

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Raízes de uma muda sadia cultivada no sistema float.....	37
Figura 2 -Modelo de formato para o sistema float.....	38
Figura 3 -Sistema float em fase do desenvolvimento das mudas.....	38
Figura 4 -Bandejas de isopor utilizadas no sistema float.....	39
Figura 5 -Estrutura química do Metalaxil.....	42
Figura 6 -Estrutura química do Iprodiona.....	43
Figura 7 -Estrutura química do Imidacloprido.....	45
Figura 8 -Mecanismo de fotólise, em que PX representa uma estrutura genérica de pesticida. 51	
Figura 9 -Fluxograma representativo dos estudos realizados.....	54
Figura 10 -Coleta de amostra de float.....	56
Figura 11 -Extração em Fase Sólida dos pesticidas do float.....	58
Figura 12 - Reatores em série utilizados para as degradações.....	61
Figura 13 - Reator utilizado para degradação dos pesticidas.....	62
Figura 14 -Representação Esquemática do reator para fotodegradação dos pesticidas. 62	
Figura 15 -Cromatogramas dos pesticidas das amostras B e G, extraídos por EFS com hexano - acetato de etila, como eluente.....	66
Figura 16 - Cromatograma obtido por CLAE do pesticida extraído da amostra B eluída em hexano:acetato de etila (7:3) e redissolvida em metanol.....	66
Figura 17 - Representação gráfica da degradação do Iprodiona em água por fotólise com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C).....	70

Figura 18 - Representação gráfica da degradação do Metalaxil em água por fotólise com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C)..... 71

Figura 19 -Representação gráfica da degradação do Imidacloprido em água por fotólise com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C)..... 71

Figura 20 -Representação gráfica da degradação do Iprodiona em água por fotoperoxidação com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C) 74

Figura 21 -Representação gráfica da degradação do Metalaxil em água por fotoperoxidação com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C) 74

Figura 22 -Representação gráfica da degradação do Imidacloprido em água por fotoperoxidação com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C) 75

Figura 23 -Representação gráfica da intensidade de radiação das lâmpadas utilizadas na fotodegradação dos pesticidas Iprodiona, Metalaxil e Imidacloprido.76

Figura 24 -Representação gráfica da radiação e do tempo aplicado para cada pesticida relacionando com a quantidade restante de resíduo para a fotólise..... 77

Figura 25 -Representação gráfica da radiação e do tempo aplicado para cada pesticida relacionando com a quantidade restante de resíduo para a fotoperoxidação.....77

Figura 26 -Representação gráfica da degradação da mistura de pesticidas em água por fotólise com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C) 78

Figura 27 -Representação gráfica da degradação da mistura de pesticidas em água por fotoperoxidação com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C) 79

Figura 28 -Representação gráfica da degradação da mistura de pesticidas em água por fotólise com lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W em triplicata..... 81

Figura 29 -Representação gráfica da degradação da mistura de pesticidas em água por fotoperoxidação com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, em triplicata 82

Figura 30 -Média da energia solar e intensidade de radiação UV (2004 – 2006).. 84

Figura 31 -Média das temperaturas máxima, mínima e média na região (2004 – 2006) 85

Figura 32 -Média das precipitações e evapotranspirações na região (2004 – 2006) 85

Figura 33 -Mapa do Vale do Rio Pardo.....100

Figura 34 -Curvas analíticas para as amostras de float.....101

Figura 35 -Curva analítica para Imidacloprido..... 102

Figura 36 -Curva analítica para Iprodiona.....103

Figura 37 -Curva analítica para Metalaxil.....104

Figura 38 -Curva analítica obtida para a mistura dos pesticidas..... 105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Características ecotoxicológicas de pesticidas usados no tabaco.....	28
Tabela 2 -Persistência no solo de pesticidas usados no tabaco.....	28
Tabela 3 -Pesticidas utilizados na cultura do fumo.....	42
Tabela 4 -Coordenadas dos pontos de coleta das amostras de float.....	56
Tabela 5 -Concentrações dos pesticidas nas amostras de Efluentes do float e respectivos limites de detecção e quantificação.....	67
Tabela 6 -Resultados obtidos para as misturas dos pesticidas para as análises de Carbono Orgânico Total.....	80
Tabela 7 -Resultados obtidos para a curva analítica do Imidacloprido.....	102
Tabela 8 -Resultados obtidos para a curva analítica do Iprodiona.....	103
Tabela 9 -Resultados obtidos para a curva analítica do Metalaxil.....	104
Tabela 10 -Resultados obtidos para a curva analítica da mistura de pesticidas..	105

SUMARIO

INTRODUÇÃO.....	23
<u>1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</u>	<u>26</u>
1.1 Pesticidas.....	26
1.2 Produção de Fumo.....	33
1.2.1 Produção de mudas de Fumo.....	35
1.3 Pesticidas no Float.....	41
1.3.1 Metalaxil (Ridomil).....	42
1.3.2 Iprodiona (Rovral).....	43
1.3.3 Imidacloprido (Confidor).....	44
1.4 Determinação de pesticidas em amostras aquosas.....	45
1.5 Processos Oxidativos Avançados.....	47
1.5.1 Fotólise.....	49
1.5.2 Fotoperoxidação: H ₂ O ₂ /UV.....	50
1.5.3 Degradação de pesticidas.....	51
<u>2 PARTE EXPERIMENTAL.....</u>	<u>53</u>
2.1 Estudo preliminar da presença de pesticidas no float.....	55
2.1.1 Amostragem.....	55
2.1.2 Limpeza do material utilizado.....	56
2.1.3 Pré-concentração dos pesticidas por Extração em Fase Sólida EFS.....	57
2.1.4 Análise por Cromatografia Gasosa.....	58
2.1.5 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	59
2.1.6 Determinação do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)	59
2.2 Ensaio de Degradação.....	60
2.2.1 Análise por UV.....	63
2.2.2 Análise de Carbono Orgânico Total (COT).....	63
2.2.3 Medidas de Radiação.....	64
2.2.4 Parâmetros Meteorológicos.....	64

<u>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u>	<u>65</u>
<u>3.1 Presença de pesticidas no efluente do float.....</u>	<u>65</u>
<u>3.2 Análise das Amostras de Efluente do float.....</u>	<u>67</u>
<u>3.3 Seleção dos pesticidas a serem degradados.....</u>	<u>68</u>
<u>3.4 Fotólise do Iprodiona, Metalaxil e Imidacloprido.....</u>	<u>69</u>
<u>3.5 Fotoperoxidação do Iprodiona, Metalaxil e Imidacloprido.....</u>	<u>73</u>
<u>3.6 Fotooxidação da Mistura dos Pesticidas.....</u>	<u>78</u>
<u>3.6.1 Avaliação da reprodutibilidade.....</u>	<u>80</u>
<u>3.7 Extrapolação dos dados para as condições ambientais da região.....</u>	<u>82</u>
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	87
TRABALHOS FUTUROS.....	89
REFERÊNCIAS.....	90
ANEXOS	99
ANEXO A – Mapa do vale do rio pardo com o local das coletas de float.....	100
ANEXO B - Curva Analítica da Análise de Pesticidas nas Amostras de float.....	101
ANEXO C – Curva Analítica da Análise por Espectrometria no Ultravioleta para o pesticida Imidacloprido.....	102
ANEXO D – Curva Analítica da Análise por Espectrometria no Ultravioleta para o pesticida Iprodiona.....	103
ANEXO E – Curva Analítica da Análise por Espectrometria no Ultravioleta para o pesticida Metalaxil.....	104
ANEXO F – Curva Analítica da Análise por Espectrometria no Ultravioleta para a mistura de pesticidas.....	105
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	106

INTRODUÇÃO

A utilização de agroquímicos, seja para o aumento do suprimento de nutrientes, correção do pH do solo ou como proteção das lavouras pelo controle de doenças e pragas, tornou-se prática muito comum na agricultura, e o impacto que produz no ambiente tem sido visto no mundo inteiro com grande preocupação.

Por outro lado, a contaminação de recursos vitais como água, alimentos, solo e ar tem ocorrido em função de seu uso intensivo e indiscriminado, sendo a utilização dos pesticidas um dos principais motivos deste problema ambiental, que pode chegar até as águas subterrâneas. Assim, não havendo substituição do uso destes produtos nos processos produtivos, o combate à poluição das águas exige o tratamento dos efluentes agrícolas, industriais e domésticos, bem como a redução dos efeitos negativos já existentes.¹⁻²

O tratamento destes efluentes pode ser realizado para minimizar o efeito no meio ambiente e, para isso, vários métodos são conhecidos e utilizados ao final dos processos industriais em efluentes urbanos e agrícolas. Dentre estes, os fotoxidativos são muito utilizados, pois reduzem o uso de agentes químicos e utilizam energia solar no tratamento, especialmente para a remoção de pesticidas de efluentes agrícolas.³⁻⁵

Como a fotodegradação para efluentes agrícolas é um processo oxidativo viável, exigindo apenas uma orientação ao agricultor quanto ao tempo de exposição do efluente ao sol antes do descarte, tornou-se relevante realizar o presente estudo.

Os efluentes agrícolas líquidos com resíduos de pesticidas, na maioria das vezes, são gerados em sistemas de cultivo que ocorrem em uma lâmina de água fertilizada. Nas atividades de cultivo de fumo, em especial na região do Vale do Rio Pardo – RS, existe o sistema *float*, que é uma das alternativas de substituição dos canteiros convencionais de produção de mudas de fumo, em que as mesmas se desenvolvem em bandejas de isopor sobre uma lâmina de água, na qual se concentram alguns compostos que inspiram cuidados para seu descarte, dentre eles os pesticidas.

Entre os pesticidas presentes no efluente do sistema *float* de cultivo de mudas de fumo, encontram-se Acefato, Mancozeb, Metalaxil, Iprodiona e Imidacloprido. De acordo com a quantidade de mudas produzidas nas propriedades, podem ser gerados de 3.400 a 17.000 L deste efluente por propriedade.

Portanto, iniciativas que vão ao encontro da degradação destes pesticidas antes do descarte beneficiam muito o meio ambiente da região fumicultora, pois atualmente existem aproximadamente 97.000 famílias produtoras de fumo e deve-se orientar as mesmas para que realizem o descarte do *float* de forma adequada, minimizando riscos de contaminação para o homem, animais, rios e lagos. Deste modo, a utilização de processos fotooxidativos, fotólise e fotoperoxidação, atua na redução e destruição do contaminante presente.

Neste contexto, objetiva-se estudar estes processos de modo a degradar tais compostos prejudiciais ao meio ambiente que se encontram no efluente do sistema *float* gerado no plantio de mudas de fumo. Como este estudo vem sendo

realizado há algum tempo, com resultados de fotodegradação já obtidos para o Mancozeb e Acefato em separado, ⁶⁻⁷ exige outras metodologias de análise, comparados ao Metalaxil, Iprodiona e Imidacloprido, alvos deste trabalho.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 Pesticidas

A utilização de agroquímicos em solos e culturas se tornou prática na agricultura por estes se mostrarem efetivos, rápidos e de fácil aplicação. As principais razões para seu uso estão no aumento do suprimento de nutrientes, correção do pH do solo (fertilizantes e corretivos) e a proteção das lavouras pelo controle de doenças e pragas.

O cultivo de plantas para finalidades econômicas requer um esforço constante contra perdas promovidas por ervas daninhas, por insetos, por doenças, etc. Os agentes mais freqüentemente usados para estes fins são os pesticidas em suas diferentes formas: acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, nematicidas, raticidas e vermífugos.⁸⁻⁹

Com isso, a poluição por pesticidas aumentou em águas de superfície e, atualmente, constitui um problema devido ao seu uso extensivo.⁸ Conforme dados de 1999, o consumo de pesticidas no Brasil teria aumentado de 27.728 toneladas em 1970 para 80.968 toneladas em 1980, estabilizando-se a partir de 1987.¹⁰ Segundo dados contidos no Atlas do Saneamento do IBGE de 2003, 150 mil toneladas de Pesticidas são pulverizadas, por ano, nas lavouras.

O controle destes em alimentos, água e solo é um problema que desperta o interesse público. Autoridades, nacionais e internacionais, se obrigam a exigir a detecção de resíduos em concentrações cada vez menores. ¹¹

A persistência dos pesticidas no solo depende de fatores químicos, físicos e biológicos. Podem permanecer por um tempo limitado, de dias a anos, dependendo do tipo, umidade do solo, matéria orgânica, temperatura e pH. Os pesticidas não persistentes podem desaparecer do solo em menos de um mês, ¹ sendo necessário que as condições sejam favoráveis à degradação.

A avaliação dos riscos ao meio ambiente é de grande utilidade. Além disso, faz-se necessário conhecer o grau de toxicidade dos produtos químicos empregados uma vez que a vida animal está intimamente relacionada com o uso de pesticidas como fungicidas, herbicidas, inseticidas e nematicidas. As características ecotoxicológicas de alguns pesticidas usados no fumo são apresentadas na Tabela 1. Os princípios ativos foram caracterizados pela concentração letal (conhecida como LC, do inglês *letal concentration*) para 50% dos peixes, concentração de efetiva imobilização (conhecida como EC, do inglês *effective concentration*) para 50% das Daphnias, pela ingestão diária aceitável (IDA) para mamíferos, em mg kg⁻¹ de massa corporal, e a dose letal (conhecida como LD, do inglês *letal dose*) para 50% dos ratos.

No caso da fumicultura, por sucessivas safras, as indústrias fumageiras recomendavam o tratamento do solo em sementeiras e lavouras com Furadan 50G (carbofuran), ou seu similar Temik 150 G (aldicarb). Estes dois produtos, com formulação em grânulos, fizeram parte do pacote agroquímico orientado ao fumicultor e hoje já não são mais usados. No entanto, por muito tempo, a aplicação destes produtos era responsável pela morte de inúmeros seres vivos que compunham a macrofauna do solo, entre eles a minhoca, além de causar

mortalidade em animais como, por exemplo, galinhas, cães, pássaros, abelhas, etc., havendo restrições ao seu uso por parte de ambientalistas e agricultores.

A Tabela 2 representa dados referentes à persistência (meia vida) no solo dos pesticidas utilizados na cultura do fumo, conforme fichas técnicas dos pesticidas fornecidos pelos fabricantes.

Tabela 1 -Características ecotoxicológicas de pesticidas usados no tabaco.

Pesticida	LC₅₀ (mg/L) peixe	EC₅₀ (mg/L) Daphnia	IDA (mg/kg)	LD₅₀ (mg/kg)	Classe Toxicológica
Acefato	-	67,2	0,03	1494	IV
Imidacloprido	211	85	0,05	150	IV
Iprodiona	2,25	0,66	0,06	3500	IV
Iprovalicarbe	22,7	-	0,02	5000	III
Mancozeb	2,2	-	0,03	> 5000	III
Metalaxil	0,1	0,1	0,08	566	IV
Propinebe	0,4	4,7	0,005	800	III
Tiametoxan	72 h >100	48 h >100	0,02	> 5000	III

Tabela 2 -Persistência no solo de pesticidas usados no tabaco.

Pesticida	Persistência no solo (dias)
------------------	------------------------------------

Acefato	10 – 15
Imidacloprido	48-190
Iprodiona	7 – 60
Iprovalicarbe	8 – 12
Mancozeb	6 – 15
Metalaxil	12 – 14
Propinebe	8 – 12
Tiametoxan	Não é persistente no solo

Na seqüência, o Solvirex GR 50 (dissulfoton) surgiu como outro agrotóxico a ser utilizado, apresentando melhor solubilidade que o Furadan (carbofuran) e inovações em seu manuseio, predominando no mercado. ¹²

Atualmente, o Confidor 700 GRDA (Imidacloprido) vem substituindo o Solvirex. Este produto apresenta toxicidade inferior ao Solvirex, conforme ensaios ecotoxicológicos. Apresenta algumas vantagens: controle de maior número de insetos e pragas, inclusive vetores de viroses; baixo risco ao aplicador; prolongado período de proteção da planta, entre outras. No geral, no tratamento de canteiros de fumo, são feitas duas aplicações, a primeira logo após a semeadura e a segunda, 45 dias após. ¹³

O brometo de metila, amplamente utilizado até 2004, foi eliminado com a introdução do sistema *float* na produção de mudas. ¹⁴ É de conhecimento os efeitos maléficos causados por este gás à camada de ozônio, motivo pelo qual, desde de 2005, seu uso está proibido pela ONU. O sistema *float* elimina o uso do brometo de metila, mas todos os demais pesticidas dos canteiros continuam sendo usados, com a adição de mais um, o cobre Sandoz.

Os pesticidas utilizados na cultura do fumo, em especial na produção de mudas, fazem parte de classes toxicológicas III e IV, sendo substituídos por produtos menos tóxicos à medida que novas formulações são lançadas no comércio.

Dentre os pesticidas utilizados estão os organofosforados, classe importante de inseticidas usados atualmente no combate a pragas na maioria das culturas agrícolas, que contaminam mananciais usados no abastecimento de água potável das cidades. Capazes de se degradarem rapidamente em água, podem deixar resíduos e subprodutos, em níveis relativamente nocivos para o consumo humano. ¹³

Os pesticidas organofosforados são do tipo não-persistentes e representaram um grande avanço em relação aos organoclorados, no entanto apresentam um efeito tóxico mais agudo para os seres humanos e para outros mamíferos do que os organoclorados. ¹⁵ Apresentam taxas de degradação mais elevadas e por isso sua aplicação na agricultura, para combate de diversas pragas, foi aprovada. Os organofosforados são caracterizados por sua toxicidade muito elevada, que inibe a enzima acetilcolinesterase (um neurotransmissor importante). ¹⁶

A maioria dos organofosforados não são teratogênicos, nem carcinogênicos em animais, porém alguns são associados com baixo peso e/ou mortalidade neonatal elevada. Os sintomas podem aparecer em poucos minutos ou em até 12 horas depois da exposição. A intensidade varia com a toxicidade, quantidade, taxa de absorção, taxa de biotransformação e de exposições prévias a inibidores da colinesterase. ¹⁷ São muito utilizados porque são inseticidas eficientes, tóxicos para os insetos, inibidores das enzimas de seu sistema nervoso, funcionando, portanto, como venenos nervosos. ¹⁵ A molécula tem, então, o efeito de suprimir a transmissão continuada de impulsos entre células nervosas, que é essencial para a coordenação dos processos vitais dos organismos, provocando a morte. A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda como valor máximo permitido em água 0,1 mg L⁻¹ para cada pesticida e 0,5 mg L⁻¹ para o total de agroquímicos.

Quimicamente, os pesticidas do grupo dos organofosforados são ésteres amido ou tiol-derivados dos ácidos fosfórico, fosfônico, fosforotióico e

fosfonotióico. São compostos com um átomo de fósforo pentavalente. São rapidamente hidrolisados tanto no meio ambiente, como nos meios biológicos, e altamente lipossolúveis, com alto coeficiente de partição óleo/água.¹⁷

Representantes de grave perigo para a saúde daqueles que os aplicam e para qualquer pessoa que possa entrar em contato com os mesmos, inspirando cuidados na área de saúde ocupacional.¹⁵ São absorvidos pela pele, pelo trato respiratório e pelo trato gastrointestinal, e muitas vezes sua absorção é favorecida pelos solventes presentes na formulação. Depois de absorvidos os organofosforados e seus produtos de biotransformação são rapidamente distribuídos por todos os tecidos.¹⁷

Os organofosforados são perigosos pela drasticidade de sua ação. Se não provocam a morte, pelo menos alguns deles comprovadamente deixam seqüelas neurológicas retardadas. A toxicologia neurocomportamental atualmente se ocupa bastante com os efeitos desse grupo de pesticidas sobre a conduta dos indivíduos expostos. Existe tendência ao suicídio entre os usuários de produtos deste grupo químico.¹⁸

Em caso de intoxicações com organofosforados, alguns sintomas podem ser percebidos como redução do diâmetro das pupilas (miose); lacrimejamento e rinite aguda; sudação intensa (hiper-hidrose); vômito, tonturas, cólicas e diarréias; dores musculares e câibras; pressão arterial instável e confusão mental; níveis de colinesterase hemática bastante baixo. Os sintomas mais simples são freqüentemente descritos pelos fumicultores no período de colheita de fumo no verão, devido à intensidade do sol e ao contato direto com as folhas verdes e úmidas.

Alguns efeitos podem ser observados mais tardiamente como neuropatia periférica, predominantemente motora, podendo aparecer imediatamente ou no período de dezoito e vinte dias depois da intoxicação; comprometimento do

sistema nervoso central, que podem aparecer imediatamente após a intoxicação e persistir durante meses; incluindo irritabilidade, insônia, nervosismo, anorexia. Em caso de morte, a mesma ocorre geralmente nas primeiras 48 horas, sendo a recuperação completa se não há anoxia cerebral (falta de oxigênio no cérebro).¹⁸

Dentre os pesticidas enfocados neste trabalho, o inseticida Imidacloprido é pertencente ao grupo neonicotinóide. Estes compostos normalmente são muito pouco tóxicos devido à sua grande seletividade para os receptores nicotínicos dos insetos, mas, mesmo assim, apresentam alguns problemas para outros seres vivos. Não há antídotos específicos para envenenamento por neonicotinóides em mamíferos e, como tal, o tratamento sintomático é o único recomendado para casos de envenenamento.¹⁹

O Iprodiona é um dos principais compostos succinimídicos com atividade fungicida. Esta classe é dotada de baixa toxicidade aguda para mamíferos, seja pela via oral ou dérmica. Experimentos realizados com animais de laboratório indicam que estes compostos são nefrotóxicos.²⁰

A classe dos ditiocarbamatos, ao qual pertence o princípio ativo Acefato, também utilizado na cultura do fumo, são complexos poliméricos formados com íons de metal pesado como, por exemplo, Zinco, Manganês e Ferro.²¹ As intoxicações por estes compostos ocorrem freqüentemente através da via oral e respiratória, podendo também ser absorvidos pela via dérmica. Em animais de laboratório provocam ataxia e hiperatividade. No sistema nervoso central mudanças de comportamento e convulsões.

Para que um composto possa pertencer ao grupo dos ditiocarbamatos, é necessário ser capaz de liberar dissulfeto de carbono, biotransformar-se em etilenouréia e complexar íons. Além disso, estes produtos apresentam aplicabilidade que vai além de aplicações agroquímicas, podem ser empregados como seqüestrantes em tratamento de efluentes devido às suas propriedades quelantes.²¹

O Metalaxil, juntamente com Benalaxil e Furalaxil são os principais representantes da classe dos acilalanínicos. Empregados para proteção de sementes durante armazenagem, transporte, germinação e proteção de culturas maduras, de mudas frutíferas, de flores, pastagens e culturas em geral. São usados para controlar o desenvolvimento e exterminar fungos patogênicos que se instalam nas plantas ou em seus produtos, alimentos de animais e do próprio homem.^{20,22}

1.2 Produção de Fumo

A produção de fumo continua sendo uma atividade agrícola relevante no Brasil. Na Safra de 2005/2006, a produção anual de folhas de fumo foi de aproximadamente 804 mil toneladas, segundo a Associação dos Fumicultores do Brasil (Afubra). O Brasil ocupa a segunda posição na produção mundial de fumo sendo o maior exportador do mundo, conforme informação do Sindicato da Indústria do Fumo, Sindifumo/RS, referente à produção de 2006/2007.²³

Segundo a Associação Brasileira de Fumo,²⁴ a maior parte da produção de fumo se dá nos estados do Sul - Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná - cerca de 96%, o restante é produzido nos estados da Bahia e de Alagoas, na região Nordeste. Estima-se que a produção de fumo seja a fonte de renda de cerca de 230 mil famílias nesses estados.

Com a chegada dos imigrantes alemães no século passado teve-se o início da fumicultura no Rio Grande do Sul, ganhando destaque entre os produtos comerciais brasileiros já nas décadas de 1850 e 60. Em 1918, houve a consolidação desta atividade industrial, quando se instalaram usinas de beneficiamento de tabaco em Santa Cruz do Sul.²⁵

As usinas de beneficiamento controlam o fornecimento de sementes, de fertilizantes e de pesticidas. Os produtores de tabaco e as empresas firmam um vínculo, intermediado por orientadores agrícolas, representando o interesse empresarial no meio rural. Atuam no fornecimento de sementes, insumos e pesticidas aos produtores. Um contrato é estabelecido entre as partes, fazendo com que o produtor cumpra as cláusulas estabelecidas, como a obrigatoriedade da entrega da produção e a adoção do pacote agroquímico vigente.

Nesta cultura, nos meses de outubro a janeiro, tem-se o maior uso de pesticidas, coincidindo com os meses mais quentes do ano, quando finaliza o processo de cultivo e inicia a colheita. Há uma grande possibilidade de exposição dos trabalhadores, incluindo crianças, gestantes e idosos, aos riscos de intoxicação por se tratar de uma atividade familiar.

O efeito causado pelo uso de certos pesticidas, como depressões e suicídios entre produtores de fumo já foram estudados. Entre 1990 e 1994, o índice médio de suicídio nos municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires foi de 16,23 e 20,33 de suicídios por 100 mil habitantes, respectivamente.²⁶

Em 2001, em Santa Cruz do Sul, foram registrados 21 suicídios por 100 mil habitantes, sendo a média nacional de 4 por 100 mil habitantes.²⁷ Conforme Etges et al²⁸ existe uma ideação suicida entre alguns agricultores, indicada nos questionários. Dos entrevistados, dezessete (5,4%) responderam positivamente a pelo menos uma das duas questões que indicam a necessidade de se apurar mais profundamente a intenção referida, sendo considerados “casos” de ideação suicida. Observou-se que as mulheres, mais freqüentemente (76% *versus* 24% nos homens), revelam ideação suicida, a despeito de a incidência de suicídio ser maior entre os homens (12,4% contra 8,9% entre as mulheres). A ideação suicida foi maior na faixa etária entre 41 e 50 anos.

No México outra pesquisa foi realizada com o intuito de avaliar a exposição

de crianças que trabalham em plantações de fumo. Os estudos constataram que as crianças expostas aos organofosforados da plantação de fumo podem adquirir danos permanentes no sistema neurológico, ²⁹ o que corrobora com os estudos realizados no Brasil, na região do Vale do Rio Pardo. ²⁸

Destaca-se que o cultivo de fumo consiste de uma série de práticas adotadas pelas indústrias como a produção de mudas (sementeiras), o preparo da lavoura, o transplante das mudas, a condução da lavoura, a colheita, a cura e por fim a secagem. Os usos de fertilizantes e pesticidas são muito exigidos nas primeiras etapas.

1.2.1 Produção de mudas de Fumo

As sementes da *Nicotiana tabacum* não são depositadas diretamente no terreno definitivo da plantação, sendo necessário o preparo dos canteiros ou viveiros de mudas. Normalmente, os canteiros possuem formato retangular (25 X 2 m), sendo compridos e estreitos para que sua superfície fique ao alcance das mãos de quem deles trate. ³⁰

As mudas emergem de 14 a 20 dias após a semeadura, variando conforme condições climáticas e do manejo de regas adotado. A quantidade normalmente não é inferior a 22.250 por 45 m². Apenas 7 a 8 mil serão efetivamente viáveis. Até 25-30 dias após a semeadura, possuem de 2 a 3 folhas; quando é identificada a falta ou excesso de mudas no viveiro, tratamentos fitossanitários são preconizados. ³¹

O desbaste e a repicagem são feitos paralelamente aos tratamentos fitossanitários. Em um canteiro com excesso de mudas, as plantas competem

entre si por água, luz e fertilizantes, tornando-se “caneludas”, fracas, com poucas raízes e sujeitas ao ataque de doenças, fazendo-se necessárias estas medidas.³⁰

O complexo agroindustrial fumageiro desenvolveu um novo pacote tecnológico para produzirem mudas, a fim de eliminar a utilização do gás brometo de metila e melhorar a qualidade das mudas.³¹

Foi a partir da safra de 2003-2004 que os fumicultores brasileiros passaram a adotar formas alternativas e menos prejudiciais ao meio ambiente para obtenção de suas mudas, pondo fim ao uso de brometo de metila.³²

Hoje estas técnicas são adotadas em todos os pacotes das indústrias fumageiras, sendo que praticamente 100% da produção de mudas realizada em *float*.

Assim, o sistema *float* é uma alternativa amplamente utilizada para substituição dos canteiros convencionais, acarretando um menor impacto ambiental, pois substitui o uso do fulminante gás brometo de metila, extremamente prejudicial para muitos seres vivos, inclusive o homem.

No entanto seu sucesso depende exclusivamente da atenção aos detalhes, do manejo correto e da observação rigorosa das orientações técnicas. Com este sistema, mudas saudáveis (Figura 1), de ótima qualidade e em quantidades suficientes para o transplante são fornecidas.



Figura 1 -Raízes de uma muda sadia cultivada no sistema *float*.

Fonte: Anuário Brasileiro do Fumo, 2003.

Qualquer descuido nos tratamentos preventivos ou excessiva adubação química conduz à disseminação das doenças, muitas vezes de difícil controle. Este se deve às condições favoráveis do meio (água) para a propagação dos fungos.

Surgido nos Estados Unidos, o *float* (Figuras 2 e 3) utiliza bandejas de “isopor” que flutuam na água, tendo aí a origem de seu nome, *float system*, reduzindo os danos provocados pelo choque ou estresse mecânico, físico, edáfico ou climático, no momento do transplante das mudas, e a recuperação mais acelerada das mesmas em pós-transplante.

Conforme orientação técnica oficial, a produção de mudas pelo novo sistema proporcionou alguns benefícios como a redução no uso de pesticidas, a dispensa de irrigação, a permissão do transplante para as lavouras sem a dependência de chuvas e ainda proporcionou condições mais confortáveis de trabalho.³¹

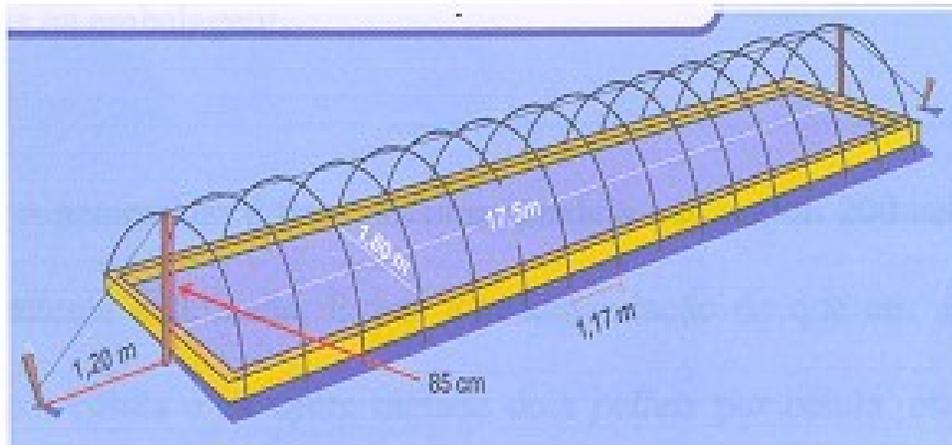


Figura 2 -Modelo de formato para o sistema *float*.



Figura 3 -Sistema *float* em fase do desenvolvimento das mudas.

Fonte: Anuário Brasileiro do Fumo, 2003.

A fim de reduzir a incidência de doenças, as bandejas devem ser lavadas num prazo mínimo de 10 dias antes da sementeira. Após lavagem, são pulverizadas com uma solução, num pulverizador costal. Adicionam-se 15 litros de água, 5 litros de água sanitária e 20 g de Cobre Sandoz. Feito isto, as bandejas devem ser, imediatamente, empilhadas e protegidas com uma lona plástica, sendo retiradas dois dias antes da sementeira, para evaporação do excesso de cloro,

evitando assim a intoxicação das mudas. As bandejas com cinco anos de uso normalmente são substituídas.

A semeadura é feita em uma bandeja (Figura 4) com 200 células. Cada célula recebe uma semente peletizada. A reposição/repicagem e desbaste são feitos quando as mudas apresentarem de 4 a 6 folhas, para que cada célula da bandeja seja composta por uma única muda.



Figura 4 -Bandejas de isopor utilizadas no sistema *float*.

Fonte: Anuário Brasileiro do Fumo: 2001.

As sementes não devem ser cobertas por substrato. Depois de feita a semeadura, as bandejas são colocadas na piscina para que se inicie o processo de germinação. Durante este período, a cobertura plástica nunca deve ser fechada por completo, pois altas temperaturas no interior do túnel prejudicariam a germinação.

O cultivo das mudas de fumo pelo sistema *float* exige do fumicultor, uma atenção especial, pois, normalmente, devido ao excesso de umidade, algumas doenças podem se proliferar. É recomendado o manejo integrado de pragas e

doenças na cultura do fumo, em que são utilizados vários métodos racionais de controle. Algumas pragas ocorrentes no fumo podem ser citadas: lesmas, lagarta rosca, verme-aramé, broca, pulga do fumo, vaquinha, tripés, pulgão, mandarová, percevejo-frade e mosca-minadora.³³

No que diz respeito às doenças que ocorrem na cultura do fumo, podemos destacar: mela (*Rhizoctonia sp*) ou tombamento (*Pythium sp*), mofo azul (*Peronospora tabacina*), mancha aureolada (*Pseudomonas angulata*), esclerotina, podridão mole (*Erwinia carotovora*), murcha bacteriana, talo oco, fogo selvagem, alternariose, amarelão, cercosporiose, mosaico, PVY (Potato Vírus Y), vira-cabeça, *streak* e broto crespo. A doença causada por nematóides é denominada nematóide das galhas.³⁴

Aumentando-se a ventilação, pode-se prevenir doenças; em alguns casos a água da piscina deve ser retirada para que se reduza a umidade, recolocando a água após quatro a cinco dias, o que pode ser considerado um aumento do efluente produzido durante a safra de fumo.

Bandejas e águas contaminadas podem ser fonte destas doenças. A retirada da água da piscina, para reduzir a umidade e, transplante de mudas saudáveis e orientações técnicas ajudam a evitar doenças.

O programa de reciclagem de bandejas de EPS foi apresentado aos fumicultores da região de Santa Cruz do Sul (RS), com o objetivo de atingir 22 mil produtores, em uma etapa preliminar. No caso específico do setor fumageiro, as bandejas de EPS vêm sendo usadas há mais de sete anos – sistema *Float*.³⁵

As bandejas de isopor tornaram-se um considerável passivo ambiental no campo: segundo estimativas da Associação Brasileira do Poliestireno Expandido (ABRAPEX), existem cerca de 6 milhões de bandejas descartadas de forma

incorreta no meio ambiente, fruto das últimas sete safras, quando o material foi incorporado à fumicultura.

Apesar de inerte e 100% reaproveitável, o EPS não é biodegradável. Causa uma poluição visual, pelo grande volume que acarreta. Pode ser empregada na produção de concreto leve.³² Através do Sindicato da Indústria do Fumo (Sindifumo), da empresa Agrovete e da Indústria de Polímeros Delta, a ABRAPEX apresentou uma solução: o uso das bandejas na produção de solados de calçados.³⁵

A fim de ser “reconstituído”, o material é compactado. No processo, o poliestireno expandido, compactado transforma-se em uma pasta endurecida que, posteriormente, será moída e misturada a outros componentes. O produto resultante será repassado às fábricas de calçados sendo assim transformado em solados de calçados.³⁵

1.3 Pesticidas no *Float*

Atualmente, sete pesticidas são utilizados na cultura do fumo, incluindo todas as etapas do plantio. Os mesmos encontram-se listados na Tabela 3. Neste trabalho, daremos enfoque a três deles: Imidacloprido, Iprodiona e Metalaxil, que são utilizados no sistema *float*.

Tabela 3 -Pesticidas utilizados na cultura do fumo

Nome Comercial	Grupo Químico	Composição	Classe Toxicológica	Toxicologia
Actara	Inseticida	Tiametoxan	III	Medianamente tóxico
Confidor 700	Neonicotinóide Inseticida	Imidacloprido	IV	Pouco tóxico
GRDA Dithane	nitroguanidinas Fungicida	Mancozeb	III	Medianamente tóxico
Orthene 750 BR	Ditiocarbamato Inseticida e acaricida	Acefato ¹	IV	Pouco tóxico
Positron duo	organofosforado Fungicida	Propinebe e Iprovalicarbe	III	Medianamente tóxico
Ridomil 50	Fungicida	Metalaxil	IV	Pouco tóxico
GR Rovral PM	alanianatos Fungicida	Iprodiona	IV	Pouco tóxico
	hidantoínas			

¹ Inclui seu metabólito Metamidofós

1.3.1 Metalaxil (Ridomil)

O Metalaxil metil N-(2-metoxiacetil)-2-(2,6 xilil) – DL-alaninato, estrutura apresentada na Figura 5, atua como fungicida sistêmico do grupo dos alaninatos. Produto combustível que se encontra na forma de grânulos, mas sendo pouco tóxico (classe IV). Seu peso molecular é de 279,33 e sua solubilidade em água de 4 g mL⁻¹.³⁶

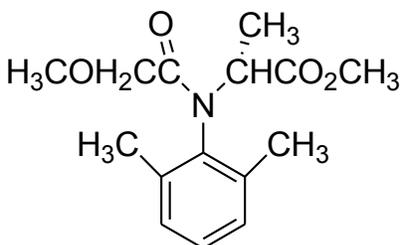


Figura 5 -Estrutura química do Metalaxil.

O emprego foliar nas culturas da batata, cebola, fumo, melancia, melão, milho, pepino, rosa, tomate e uva, podendo também ser aplicado em sementes de soja e trigo, é recomendado para controle das seguintes doenças do fumo: mofo azul e amarelão; na cultura de crisântemos, para tratar da podridão das raízes. O produto não apresenta nenhuma reação fitotóxica obedecendo-se às dosagens recomendadas para cada cultura.

No caso de acidentes com o produto, deve-se, no caso de ingestão, administrar repetidamente carvão medicinal com bastante água, provocando vômito somente em pessoas conscientes. As demais reações devem ser tratadas sintomaticamente.

Prejudicial aos organismos aquáticos, pode causar a longo prazo, efeitos adversos no ambiente aquático. ³⁷ A Ingestão Diária Aceitável (IDA) é de 0,08 mg kg⁻¹ p.c..³⁸

1.3.2 Iprodiona (Rovral)

O pesticida Iprodiona 3-(3,5-diclorofenil)-N-isopropil 2,4-dioximidazolidine-1-carboxamide, estrutura apresentada na Figura 6, é um fungicida pertencente ao grupo químico das hidantoínas.

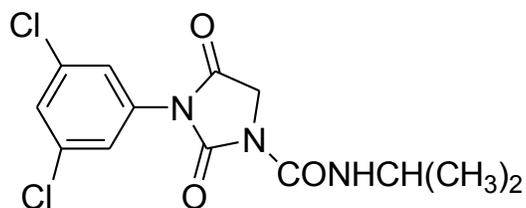


Figura 6 -Estrutura química do Iprodiona.

Pó molhável, de classe toxicológica IV, e sólido branco e inodoro apresentando massa molecular 330,2 g, ponto de fusão 136°C e meia vida variando de 7 até 60 dias. Estável na presença de luz, calor e umidade. Capaz de se decompor em meios altamente ácidos e alcalinos. Na maioria dos solos, a meia vida é estimada em 14 dias. ³⁹

É muito utilizado no controle de patologias nas culturas de: alface, alho, batata, café, cana-de-açúcar, cebola, cenoura, crisântemo, fumo, maçã, melão, morango, pêssigo, pimentão, tomate, trigo e videira. ⁴⁰ Apresenta solubilidade de 13 mg L⁻¹ água. Já em acetona e diclorometano, possui uma maior solubilidade, de 300 g L⁻¹ e 500 g L⁻¹ respectivamente, a 20°C. ³⁷

É eliminado rapidamente em ratos, ruminantes e pássaros. O metabolismo estudado nos cereais, frutas e nas colheitas mostram que o Iprodiona é o componente dominante do resíduo total resultante da aplicação foliar. Muito tóxico aos organismos aquáticos, podendo causar, a longo prazo, efeitos adversos no ambiente aquático. ⁴¹

Estudos de ecotoxicidade também foram realizados com este pesticida utilizando ovos e ninfas de *Orius insidiosus* (Say) indicando que ele tem baixa toxicidade. ⁴²

A Ingestão Diária Aceitável (IDA) é de 0,06 mg kg⁻¹ p.c, sendo indicado para o modo de aplicação nas folhas da cultura de fumo, cujo uso é não alimentar. ³⁸

1.3.3 Imidacloprido (Confidor)

O inseticida sistêmico, 1-(6-cloro-3-piridinilmetil)-N-nitroimidazolidim-2-ilideneamino, Imidacloprido, estrutura apresentada na Figura 7, pertence ao grupo das nitroguanidinas com ação de contato e ingestão. Seus grânulos dispersíveis

em água são pouco tóxicos, fazendo parte da classe IV. ⁴³

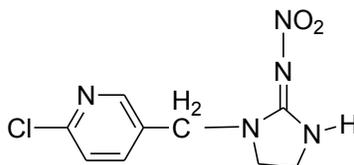


Figura 7 -Estrutura química do Imidacloprido.

Sua meia-vida no solo é de 48 a 190 dias, dependendo da quantidade de cobertura vegetal. Degrada-se mais facilmente em solos protegidos por plantas do que em solos arados. Seu peso molecular é de 255,66 g. É um sólido cristalino, com ponto de fusão de 143 – 144°C, muito solúvel em água (510 mg L⁻¹, a 20°C), sendo estável à hidrólise em pH 5-11.

A adubação com matéria orgânica acelera a degradação do Imidacloprido, sendo que quanto mais recente a adubação, menor a sua persistência.

Mostra-se eficaz no trato de pragas das culturas de fumo, crisântemo e cupim de monte, sendo muito efetivo no controle de tripés, broca, pulgão, pulga e cupim. ⁴⁰ Deve-se estar atento, pois este pesticida é extremamente tóxico para muitos insetos polinizadores, como é o caso das abelhas. ⁴⁴

Em caso de contaminação humana com o produto, o tratamento deve ser feito de modo sintomático. A Ingestão Diária Aceitável (IDA) é de 0,05 mg kg⁻¹ p.c, sendo de aplicação foliar para a cultura de fumo que tem uso não alimentar. ³⁸

1.4 Determinação de pesticidas em amostras aquosas

É prática comum a utilização de processos de extração líquido-líquido para extrair pesticidas, como 2,4-D, por exemplo, com diclorometano (DCM) após acidificação da amostra, em procedimento similar ao realizado com amostras de

solo. No entanto, processos de extração líquido-líquido têm a desvantagem de usar elevados volumes de solventes orgânicos, além de favorecer a perda do analito pelo manuseio em várias etapas (extração, separação das fases, secagem, redissolução, entre outras).⁴⁵

Os pesticidas também podem ser extraídos de amostras de água por Extração em Fase Sólida (EFS) utilizando carbono grafítico ou cartucho C18, sem correção de pH ou com ajuste de pH, podendo-se proceder à extração "on-line", com as vantagens adicionais de reunir, em uma única etapa, a extração, purificação e pré-concentração.⁴⁶

Para análise de pesticidas comumente é utilizada a cromatografia gasosa ou líquida de alta eficiência. Conforme Huskes e Levsen⁴⁷ análises de pesticidas presentes em amostras de águas de chuvas que foram coletadas em Hannover, foram analisadas por Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas, utilizando um Cromatógrafo a Gás Hewlett-Packard (tipo 5890) e coluna DB-5. Os resultados obtidos permitiram a identificação de 11 pesticidas em mais dez amostras, de um total de 59. Técnica que também pode ser utilizada para quantificação de pesticidas após serem fotodegradados. Logo após as amostras serem irradiadas, os produtos de degradação são isolados por Extração em Fase Sólida e analisados por Espectrometria de Massas para que as espécies degradadas sejam identificadas.⁴⁸

A cromatografia gasosa também foi empregada na determinação de Clorpirifós, Penconazole, Fenarimol, Vinclozolin e Metalaxil em uvas. O inseticida Clorpirifós e os fungicidas Penconazole, Fenarimol, Vinclozolin foram analisados com um Detector por Captura de Elétrons e um Detector de Massas com Monitoramento do Íon Seletivo para o Metalaxil. O método proposto permitiu uma determinação simples e rápida dos cinco pesticidas nas uvas e no vinho. Os limites da determinação foram mais baixos do que os estabelecidos pelas legislações, que é indicativo do método usado ser válido para os pesticidas presentes nas matrizes.⁴⁹

Em estudos envolvendo a remoção fotocatalítica de Fenitrothion em águas, a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), foi empregada. As amostras irradiadas foram analisadas diretamente por um sistema de HPLC equipado com: Bomba (LC-10Ai, Shimadzu), Injetor (modelo 9725 de Rheodyne) e Detector por UV-VIS (SPD-10A, Shimadzu).⁵⁰

Os resultados obtidos por CLAE indicaram claramente que a técnica utilizada para remoção completa do fenitrothion é muito promissora, especialmente considerando que a concentração presente nas águas é muito mais baixa que a usada neste estudo.⁵⁰

Destaca-se também que a fotólise do Imidacloprido em água pode ser monitorada, por CLAE, em que foi utilizado um Cromatógrafo Líquido Hewlett Packard (1050), com Coluna RP-18, 25 cm x 0.4 cm i.d. e Detector UV em 273 nm. Neste caso, acetonitrila-água foram utilizadas como fase móvel. A técnica empregada permitiu que fosse acompanhada a degradação do pesticida.⁵¹

No entanto, para o monitoramento da degradação de alguns pesticidas como, por exemplo, o Imidacloprido, pode ser utilizada a Espectroscopia no Ultravioleta, que é um método rápido. Estes pesticidas absorvem nesta região, o que permite acompanhar a degradação da molécula.⁵¹

1.5 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), constituídos por diversos oxidantes precursores são caracterizados pela geração de radicais livres muito reativos, entre os quais o radical hidroxila, capaz de oxidar não seletivamente

diversos compostos orgânicos.⁸

Envolvem especialmente oxidantes com hidrogênio e oxigênio, isto é, ozônio, oxigênio e peróxido de hidrogênio, associados com coadjuvantes de oxidação e catalisadores: campo elétrico, radiações ionizantes (ultravioleta, visível, raios-X, feixes eletrônicos), sonólise e fotocátalise heterogênea (óxidos de Ti, Bi, Cu, Mn, Co, Cr, V, e Zn).⁵²⁻⁵⁶

Os radicais têm potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o flúor, que é de 3,03 V. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Podem ser usados para destruir compostos orgânicos, tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida.⁵⁷

Os POAs apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

- mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- são muito usados para compostos biorefratários a outros tratamentos;
- transformam produtos resistentes à degradação microbiológica em compostos biodegradáveis;
- podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- não necessitam, geralmente, um pós-tratamento ou disposição final;
- mineralizam o contaminante e não formam subprodutos se usado oxidante suficiente;
- melhoram, normalmente, as qualidades organolépticas da água tratada;
- em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- possibilitam tratamento *in situ*.

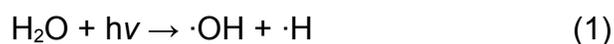
Vários trabalhos em escala de bancada e piloto têm sido relatados, tanto como alternativa para desinfecção como para detoxificação^{49 – 53}

As matrizes ambientais podem ser diversas: trabalhos aplicando POAs em fase gasosa, solos, efluentes líquidos, tanto utilizando luz solar quanto fonte luminosa artificial, com objetivo de mineralizar compostos orgânicos ou visando à inativação de compostos patogênicos.⁵⁴

1.5.1 Fotólise

A luz ultravioleta (UV) por meio da interação com as moléculas causa uma ruptura nas ligações químicas, podendo produzir a degradação de matérias orgânicas. A aplicação comercial de sistemas, utilizando a radiação ultravioleta, já é bastante utilizada.

A luz atua como única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. Tem-se a produção de radicais hidroxilas e átomos de hidrogênio que irão degradar os contaminantes presentes na água, conforme a eq. 1. Faz-se necessário que a água seja submetida a uma radiação UV de comprimento de onda inferior a 185 nm.⁵⁸



Se comparada com outros processos, a fotólise direta possui uma menor eficiência, no entanto não exige adição de outros componentes ao líquido a ser degradado.⁵⁴

Com o intuito de melhorar a relação custo/benefício, é que se combina a radiação ultravioleta com alguns agentes oxidantes como o H_2O_2 , O_3 , etc.⁵⁴

1.5.2 Fotoperoxidação: H₂O₂/UV

A degradação com H₂O₂ e radiação ultravioleta consiste na quebra da molécula em radicais hidroxilas com um rendimento de dois •OH para cada molécula de H₂O₂ (eq. 2). Estes radicais poderão se recombinar formando novamente o H₂O₂ (eq. 3).⁵⁴



A fotodegradação por fotoperoxidação possui inúmeras vantagens, como a não geração de lodo, redução de demanda química de oxigênio (DQO) e tempo de reação relativamente rápido e de fácil manuseio.⁵⁹

Isto ocorre porque o peróxido de hidrogênio é um poderoso agente oxidante, com potencial de oxidação de 1,8 V, utilizado no branqueamento do papel, na indústria têxtil, petroquímica, eletrônica, metalúrgica, entre outras. E também na remediação de solos contaminados e no tratamento de efluentes perigosos. Sua aplicação pode ser sozinha como na remoção de odor, controle da corrosão, oxidação de metais, compostos orgânicos e inorgânicos ou combinado com outros oxidantes, catalisadores ou com radiação UV, visando melhorar a eficiência. É adicionado ao sistema reacional normalmente em concentrações que variam entre 35, 50 ou 70 % (m/m).⁵⁴

A combinação do peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente. Isso ocorre pela grande produção de radicais hidroxila, que são altamente oxidantes. Destaca-se também que o uso dos agentes radiação UV e peróxido de hidrogênio, separados ou combinados podem levar a diferentes produtos de degradação.

1.5.3 Degradação de pesticidas

A degradação de pesticidas pode ser realizada por vários métodos, no entanto observa-se que há várias iniciativas que utilizam fotocatalise, principalmente para pesticidas que são mais permanentes no solo.⁶⁰

A fotodegradação de pesticidas foi revisada por Burrows et al⁶¹ com particular atenção à descrição dos mecanismos envolvidos, natureza dos intermediários e produtos finais. Neste trabalho, o potencial uso de processos fotoquímicos no tratamento de águas foi discutido. Resumidamente, a fotólise dos pesticidas inclui homólise, heterólise ou fotoionização, como mostra a Figura 8, que representa a formação de um composto intermediário excitado pela radiação ultravioleta.

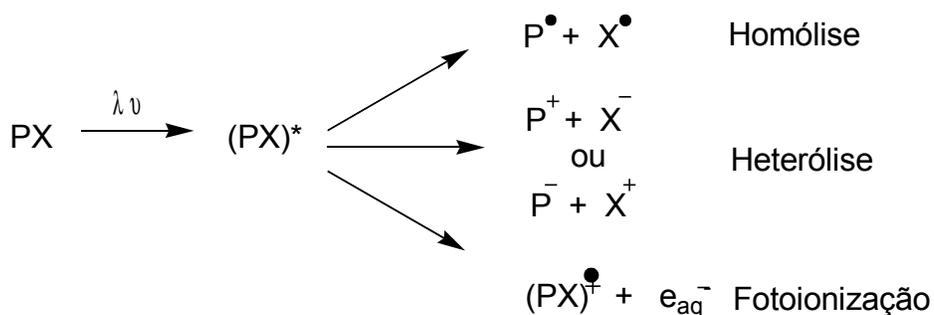


Figura 8 -Mecanismo de fotólise, em que PX representa uma estrutura genérica de pesticida.

Processos integrados também são utilizados, porém a configuração dos protótipos utilizados nos estudos depende da origem do efluente a ser tratado. Pesquisas estão sendo realizadas no sentido de produzir sistemas compactos, em batelada ou contínuos.

Os processos oxidativos avançados ao serem utilizados no tratamento de efluentes agrícolas também podem ser integrados ao uso de ultrassom⁶² ou microondas.⁶³ Nestes casos, foi possível substituir a radiação ultravioleta e alcançar a degradação, quando associados a Fenton, ozônio e peróxido de hidrogênio.

O uso de sistemas integrados tem sido estudado com mais intensidade para degradação de pesticidas no solo ou em efluentes líquidos, já que estes poluentes são moléculas complexas e em sua maioria são persistentes no ambiente, exigindo métodos mais eficientes de degradação. Como exemplos de sistemas integrados tem-se o uso de Foto-Fenton+ TiO_2 / solar para degradar Imidacloprido, ⁶⁴⁻⁶⁵ Foto-Fenton e biológico, para misturas de pesticidas ⁶⁶ ou ainda associados a métodos eletroquímicos, ⁶⁷ entre outros.⁵⁷

A maioria destas tecnologias de oxidação resulta em efluentes menos tóxicos, moléculas menores e mineralização. A complexidade da degradação se dá quando aplicados a amostras reais e em situações de grande quantidade de efluente ou em condições que dificultam a definição de um *design*. ⁶⁸

Com relação ao Iprodiona, existem sistemas biológicos de degradação que podem ser utilizados, como o uso de *Pseudomonas sp*, ⁶⁹ e outras comunidades de bactérias do solo, ⁷⁰ que podem ser associadas aos processos oxidativos avançados.

Para Metalaxil ⁷¹ e Imidacloprido, ⁶¹ os sistemas mais investigados para a degradação são fotooxidativos e catalíticos.

2 PARTE EXPERIMENTAL

O estudo da degradação de pesticidas presentes em efluente agrícola do sistema de plantio de mudas de fumo foi conduzido conforme fluxograma da Figura 9.

Primeiramente realizou-se uma entrevista entre os produtores agrícolas que forneceram amostras para serem analisadas quanto à presença de pesticidas. A entrevista foi direcionada para a obtenção de informações quanto à forma de utilização dos pesticidas no *float* e aspectos relacionados ao descarte do efluente após o transplante de mudas.

As amostras coletadas nas propriedades agrícolas foram analisadas quanto à presença de resíduos de pesticidas recomendados à produção de mudas. Os pesticidas analisados foram: Metalaxil, Acefato, Imidacloprido, Metamidofós e Clorpirifós. Sendo que o Clorpirifós não é mais recomendado à cultura de fumo e o Metamidofós é produto de degradação do Acefato.

Entre os pesticidas recomendados ao uso no sistema *float*, realizou-se estudos de degradação por fotólise e fotoperoxidação em laboratório a partir de soluções padrões de 10 mg L⁻¹ de Metalaxil, Imidacloprido e Iprodiona.

Lâmpadas com diferentes potências, 80, 125 e 250 W, foram utilizadas para a irradiação ultravioleta. A temperatura da amostra mantida constante a 25°C com o auxílio de um banho termostatizado e sob agitação constante.

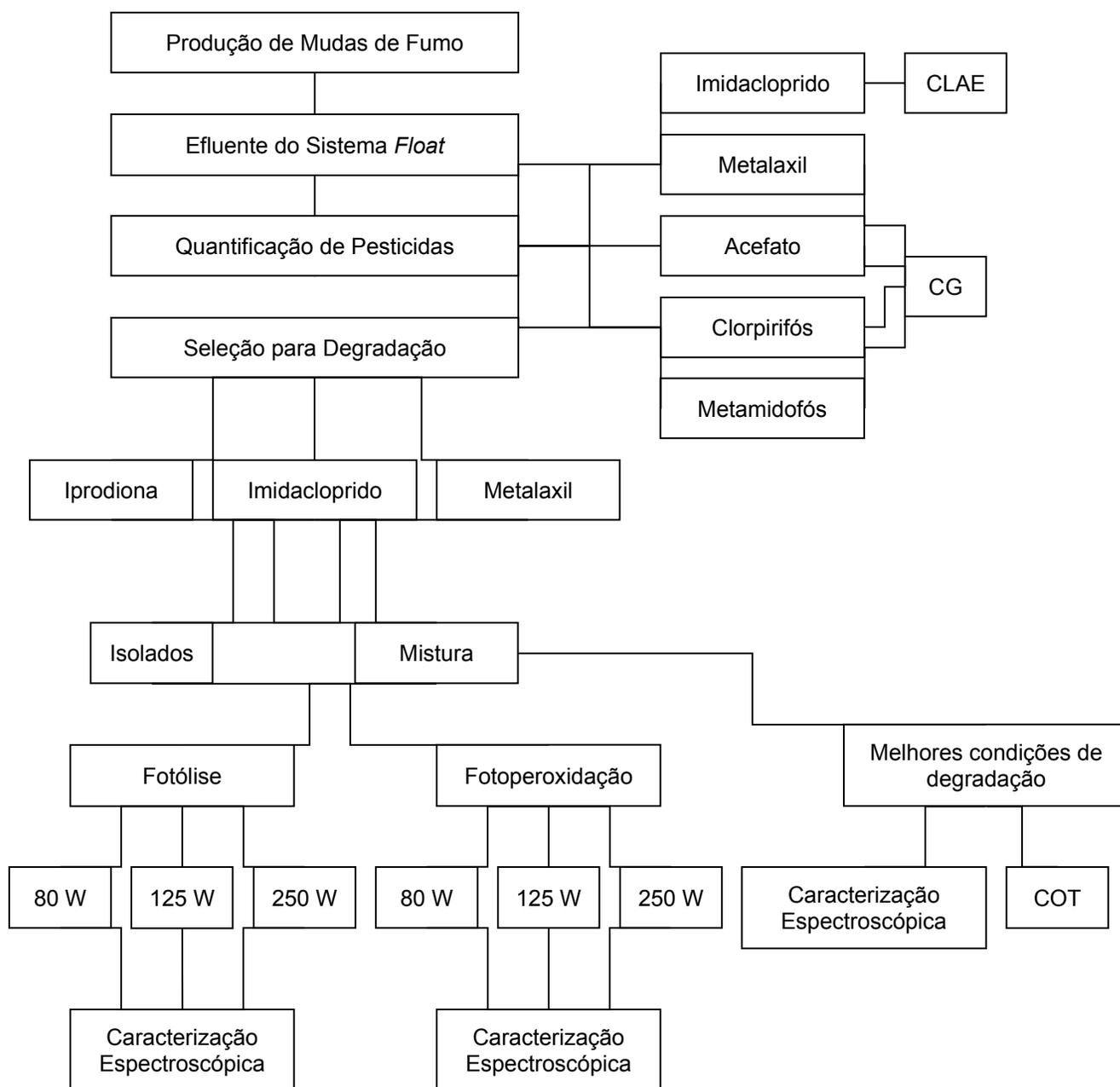


Figura 9 -Fluxograma representativo dos estudos realizados.

A análise dos pesticidas em amostras reais de *float* foi realizada por cromatografia e as concentrações encontradas foram menores que a concentração das soluções de partida para a degradação, que foi monitorada por espectroscopia.

2.1 **Estudo preliminar da presença de pesticidas no *float***

A presença de pesticidas no *float* foi investigada com a finalidade de avaliar a presença de pesticidas residuais no efluente depois de retiradas as mudas ou no período de transplante das mudas para a lavoura.

2.1.1 **Amostragem**

Com o intuito de verificar a presença de pesticidas nas amostras de *float*, foram analisadas amostras provenientes de propriedades da região do Vale do Rio Pardo - RS, coletadas no dia 08 de agosto de 2005, cujas coordenadas podem ser observadas na Tabela 4. O monitoramento dos locais de coleta foi feito através de um Sistema de Posicionamento Global - GPS. O mapa que identifica a região de Santa Cruz em que foram realizadas as coletas está no Anexo A.

A coleta foi realizada em recipientes de vidro âmbar previamente lavados conforme item 2.1.2, e transferidas conforme registro fotográfico da Figura 10.



Figura 10 -Coleta de amostra de *float*

Tabela 4 -Coordenadas dos pontos de coleta das amostras de *float*.

Amostra	Localidade	Condição	Coordenadas (Posição e UTM)	
A	Rio Pardinho	Mudas retiradas	2938008	05228571
B	Rio Pardinho	Mudas prontas para transplante	2937587	05228551
C	Rio Pardinho	Mudas retiradas	2937573	05228555
D	Rio Pardinho	Mudas retiradas	2937396	05228546
E	Rio Pardinho	Mudas prontas para transplante	2936170	05229240
F	Rio Pardinho	Mudas prontas para transplante	2936170	05229240
G	Rio Pardinho	Mudas retiradas	2938313	05228091

As amostras coletadas foram filtradas primeiramente por gravidade, com lã de vidro, para retirada das partículas maiores e após a vácuo com membranas de nylon 0,45 μm num sistema Millipore para que fossem retiradas impurezas de menor granulometria.

Após, procedeu-se à Extração em Fase Sólida e à análise cromatográfica nas condições previamente otimizadas pelo grupo de pesquisa, com padrões analíticos.⁷²⁻⁷³

2.1.2 Limpeza do material utilizado

A vidraria empregada na execução dos ensaios foi lavada com água corrente e detergente e, em seguida, deixada em contato com Extran alcalino 20% (v/v) por no mínimo 24 h. Após este período, os materiais foram lavados com água deionizada e destilada e acetona p.a. em abundância. Estes materiais foram secos à temperatura ambiente, fechados com papel alumínio e armazenados em local fechado.

2.1.3 Pré-concentração dos pesticidas por Extração em Fase Sólida EFS

As amostras de *float* coletadas e filtradas foram pré-concentradas em colunas de Extração em Fase Sólida (EFS) da Phenomenex, Stracta E com fase C18.

O condicionamento do cartucho C18 foi realizado com 3 mL de metanol, visando condicionar os sítios ativos da fase sólida. Após, foi realizada a adição da amostra, na etapa chamada de pré-concentração, para que o analito estudado ficasse retido na fase sólida. Posteriormente, procedeu-se à remoção dos interferentes com adição de água e secou-se o cartucho para a eluição do analito, feita com 3 mL do solvente selecionado. Os solventes selecionados para a pré-concentração foram acetato de etila e de hexano - acetato de etila 7:3. Por fim, evaporou-se o solvente sob atmosfera de nitrogênio, a fim de obter uma maior resposta na análise cromatográfica.

A velocidade de eluição foi de 3 mL min⁻¹ controlada com o auxílio de uma bomba de vácuo. A eluição dos analitos foi realizada com 3 mL acetato de etila e de hexano- acetato de etila 7:3.

Realizou-se também a pré-concentração de uma solução aquosa padrão dos pesticidas em estudo, partindo de 100 mL de solução aquosa na concentração de

60 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos pesticidas em estudo, visando à determinação da recuperação dos pesticidas no procedimento selecionado.

As extrações foram realizadas em triplicata para cada amostra de *float* e para a mistura de 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ e cada solvente eluente, conforme Figura 11.



Figura 11 -Extração em Fase Sólida dos pesticidas do *float*

Com a finalidade de usar a mesma amostra de *float* nas análises por Cromatografia Gasosa – CG e por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE (em função do pesticida Imidacloprido), dividiu-se o volume de 3 mL de amostra obtida na eluição em duas alíquotas de 1,5 mL que foram posteriormente evaporados sob atmosfera de nitrogênio (N_2). Após a redissolução em 500 μL de hexano, procedeu-se à análise por GC e em 200 μL de metanol para análise por CLAE.

2.1.4 Análise por Cromatografia Gasosa

A análise dos pesticidas foi realizada por Cromatografia Gasosa com um equipamento Varian 3300, injetor *on column* a 260 °C, coluna Megabore DB-5 (30 m x 0,53 mm x 1,5 mm de espessura do filme). O aquecimento das misturas de pesticidas foi de 150 °C a 250 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O detector utilizado foi o termiônico específico (DTE) a 270 °C e range 11. O volume de injeção foi de 1 µL, usando como fase móvel N₂, com vazão de 5 mL min⁻¹. As soluções-padrão dos pesticidas foram diluídas para concentrações 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10 mg L⁻¹ para a construção da curva analítica (Anexo B).

2.1.5 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Em função do pesticida Imidacloprido, foi realizada a análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência em equipamento Varian (USA) do Laboratório de Análise de Resíduos de pesticidas (Larp) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), equipado com bomba 9002 com sistema de eluição isocrática e detector espectrofotométrico UV-Visível 9050.

A coluna utilizada foi do fornecedor Phenomenex, Synergi 4 µ, Fusion – RP 80 de 250 mm x 4,60 mm d.i.. A solução padrão do pesticida foi diluída para concentrações 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10 mg L⁻¹ para a construção da curva analítica (Anexo C). O volume de injeção da amostra foi de 20 µL.

2.1.6 Determinação do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

A determinação do LD e LQ baseia-se na medição do ruído da linha de base do pico de interesse relacionando com a altura do pico de cada pesticida, considerando que a concentração do analito deve ter um sinal três vezes maior do que o ruído do sistema e para o LD considera-se que deve ser dez vezes maior do que o ruído do sistema.

A determinação do LD e LQ foi realizada da mesma forma que já havia sido realizada em experimentos anteriores.⁶⁹⁻⁷⁰

2.2 Ensaio de Degradação

Para as análises de degradação foram preparadas soluções dos pesticidas a 10 mg L^{-1} , a partir de seus padrões. O padrão do pesticida Metalaxil e do Imidacloprido foram adquiridos da Sigma – Aldrich, Lote: 2190X e Lote: 6054 X respectivamente. O padrão do Iprodiona foi obtido da Chem Service, Lote: 341-33A.

As técnicas de degradação aplicadas foram Fotólise e Fotoperoxidação com um tempo de monitoramento de 10 e 6 horas, respectivamente. Para a irradiação utilizou-se lâmpada de vapor de mercúrio marca FLC de 80, 125 e 250 W de potências instaladas conforme Figuras 12 e 13, das quais os bulbos foram retirados.

Posteriormente, foram preparadas soluções a 10 mg L^{-1} , envolvendo os três pesticidas em estudo - Iprodiona, Metalaxil e Imidacloprido - formando assim uma mistura. Essa mistura foi degradada por fotólise e por fotoperoxidação da mesma forma que foi realizado para as soluções isoladas de cada padrão com radiação produzida com as lâmpadas de 80, 125 e 250 W. Os tempos de fotólise e fotoperoxidação foram mantidos os mesmos quando degradados os pesticidas

isoladamente, ou seja, de 10 e 6 horas para fotólise e fotoperoxidação, respectivamente.

Na fotoperoxidação, 10 μL de solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 32%, foram adicionadas nas soluções que continham os pesticidas antes de se iniciar a incidência de radiação ultravioleta. A fim de controlar o volume da solução, utilizou-se um banho termostatizado com temperatura constante de 25°C , evitando assim uma evaporação da solução e concentração da mesma.



Figura 12 - Reatores em série utilizados para as degradações.



Figura 13 - Reator utilizado para degradação dos pesticidas.

O sistema otimizado para degradação dos pesticidas está esquematizado na Figura 14.

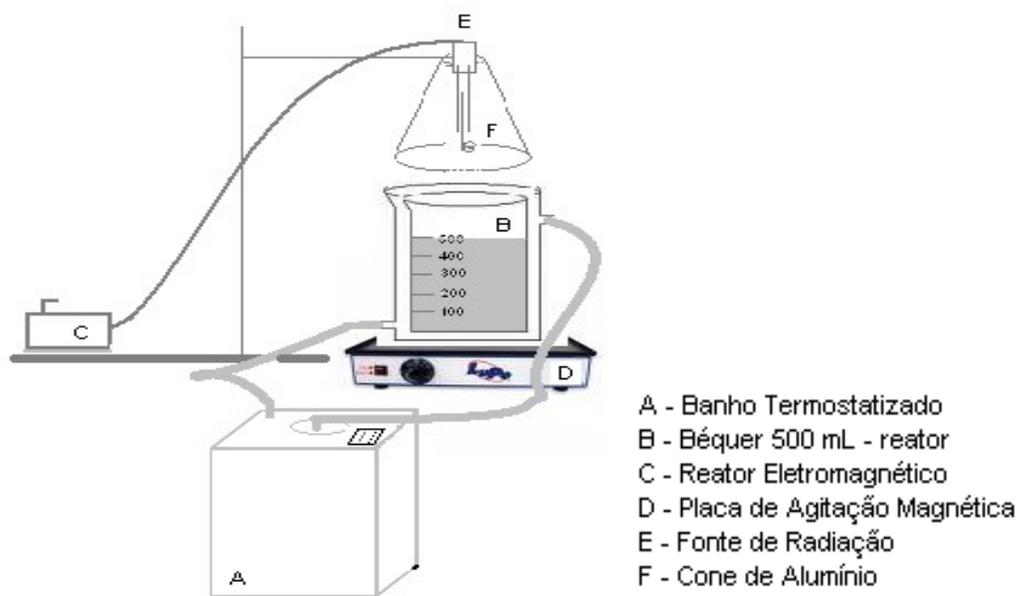


Figura 14 -Representação Esquemática do reator para fotodegradação dos pesticidas.

2.2.1 Análise por UV

As concentrações das soluções de pesticidas antes e após a degradação foram determinadas por espectrometria na região do UV/visível, com varredura realizada de 190 nm a 500 nm para definir o comprimento de onda de maior absorção ($\lambda_{\text{máx}}$). Com o conhecimento do comprimento de onda a ser utilizado na quantificação, construiu-se uma curva analítica para cada pesticida, apresentadas nos Anexos C a F.

Os padrões foram preparados a partir da dissolução do pesticida padrão em água deionizada, nas seguintes concentrações: P1 – 10 mg L⁻¹, P2 – 7,5 mg L⁻¹, P3 – 5,0 mg L⁻¹, P4 2,5 mg L⁻¹, P5 – 1,0 mg L⁻¹, a partir da qual se construiu a curva analítica a partir das respectivas absorvâncias. Os comprimentos de onda definidos para análise dos pesticidas Iprodiona, Imidacloprido e Metalaxil foram 202, 270 e 174 nm, respectivamente.

2.2.2 Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

Para confirmar os resultados encontrados na degradação por fotólise e por fotoperoxidação, foi monitorada a mineralização em três amostras selecionadas empregando a determinado o teor de carbono orgânico total (COT).

O carbono orgânico total (COT) é determinado primeiramente em condições ácidas para remover o carbono inorgânico. O carbono orgânico é digerido com persulfato e ácido para a forma de dióxido de carbono. Durante a digestão, o dióxido de carbono se difunde no interior de uma ampola com reagente indicador de pH. A adsorção do dióxido de carbono no indicador forma ácido carbônico o qual muda a cor da solução.

As análises foram realizadas no Laboratório de Ensaios Isatec, em Rio Grande-RS, com equipamento Hach/DR 2000, com um limite de quantificação (LQ) de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ e leituras com comprimento de onda de 600 nm.

2.2.3 Medidas de Radiação

A fim de medir a intensidade de radiação UV utilizada nos experimentos de degradação, utilizou-se um Medidor de Luz Ultravioleta Digital Modelo MRU-201, com medidas de radiação UV para UVA e UVB, com detecção no UV de 290 a 390 nm. Este equipamento possui um alcance alto/baixo de medição, 19990 e $1999 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ e para as medidas de radiação UV, a haste do sensor foi posta em baixo da lâmpada, de modo a captar a maior incidência de radiação.⁷⁴⁻⁷⁵

2.2.4 Parâmetros Meteorológicos

Dados referentes à intensidade de radiação UV, energia solar, temperatura, (média, mínima e máxima), evaporação e evapotranspiração foram obtidos junto a Rede Meteorológica da UNISC, localizada a $29^{\circ}43'05''$ de Latitudes Sul e $52^{\circ}25'00''$ de Latitude Oeste, referentes ao período de 2004-2006, na Região de Santa Cruz do Sul para extrapolação dos dados e definição de um tempo mínimo que o *float* deve ficar sob a exposição solar ocorra a degradação dos pesticidas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Presença de pesticidas no efluente do *float*

Para avaliar a degradação dos pesticidas no efluente líquido do sistema *float*, primeiramente foi realizado um estudo da presença de resíduos de pesticidas em diferentes amostras de *float*, coletados em propriedades de Rio Pardo, distrito de Santa Cruz do Sul, no Vale do Rio Pardo. Os resultados encontrados indicaram que o *float*, logo após a retirada das mudas ou até um mês após a retirada das mudas, ainda apresenta resíduos de pesticidas, exigindo cuidados para o descarte.

A realização da análise qualitativa e quantitativa de amostras de *float* foi conforme método otimizado por Baccar et al ⁷⁰ no qual foram determinados os parâmetros analíticos necessários para a determinação do Acefato, Metamidofós, Clorpirifós, Imidacloprido e Metalaxil. O Iprodiona não foi analisado neste momento por exigir o uso de um detector por captura de elétrons para a análise em nível de traços, que não estava disponível.

Com as amostras das propriedades A a G foram feitas as pré-concentrações em cartuchos C18. Os cromatogramas obtidos nas análises das amostras de *float*, eluídas nos solventes hexano:acetato de etila (7:3) e acetato de etila, respectivamente, estão demonstrados na Figura 15.

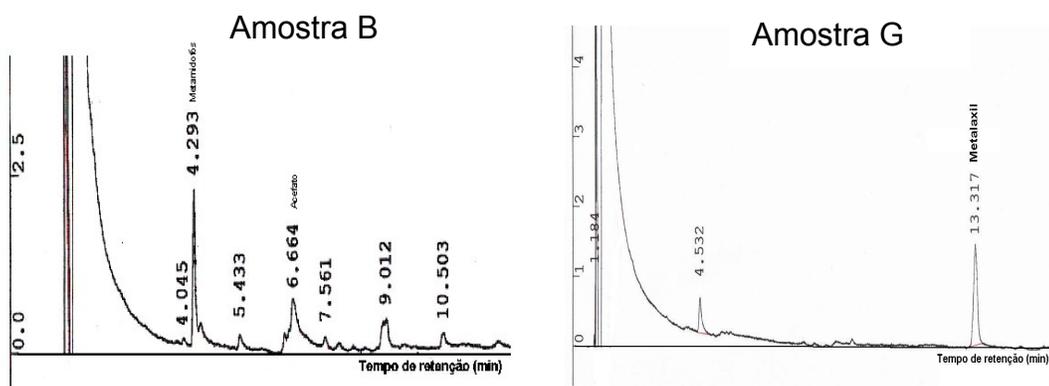


Figura 15 -Cromatogramas dos pesticidas das amostras B e G, extraídos por EFS com hexano - acetato de etila, como eluente.

No mínimo um pesticida foi encontrado nas amostras, sendo que o Acetato e o seu metabólito Metamidofós foram encontrados nas amostras das propriedades A a C. Na amostra G foi encontrado o pesticida Metalaxil e em todas foi encontrado o Imidacloprido. Os cromatogramas obtidos por CLAE, para identificar o pesticida Imidacloprido extraído por EFS, eluído em hexano:acetato de etila (7:3) e redissolvido em metanol está apresentado na Figura 16, referente à amostra B.



Figura 16 - Cromatograma obtido por CLAE do pesticida extraído da amostra B eluída em hexano:acetato de etila (7:3) e redissolvida em metanol.

3.2 Análise das Amostras de Efluente do *float*

A Tabela 5 apresenta as concentrações dos pesticidas Metamidofós, Acefato, Clorpirifós, Metalaxil e Imidacloprido encontrados por Cromatografia Gasosa (Metamidofós, Acefato, Clorpirifós e Metalaxil) e por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (Imidacloprido) nas amostras do sistema *float* analisadas, considerando os respectivos percentuais de recuperação.

Tabela 5 -Concentrações dos pesticidas nas amostras de Efluentes do *float* e respectivos limites de detecção e quantificação.

Am.\Conc.	Metamidofós ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Acefato ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Metalaxil ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Imidacloprido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Clorpirifós ($\mu\text{g L}^{-1}$)
A	< LD	31	nd	34,7	nd
B	< LD	< LD	nd	< LD	nd
C	< LD	nd	nd	219,2	nd
D	nd	nd	nd	< LQ	nd
E	nd	nd	nd	< LQ	nd
F	nd	nd	nd	< LQ	nd
G	nd	nd	< LQ	< LQ	nd
LD	18	18	6	0,75	42
LQ	42	42	18	0,225	90

nd = não detectado; LD= Limite de detecção; LQ= Limite de quantificação
n=9 (três extrações e três injeções)

A existência ou não de pesticida no efluente do sistema *float* depende de quanto tempo antes da coleta estes foram adicionados à água ou por aspersão. As amostras A, C, D e G foram obtidas de piscinas que já estavam sem mudas de fumo há mais de duas semanas e as amostras B, E e F, foram obtidas de sistemas que ainda apresentavam bandejas de isopor com mudas de fumo a serem transplantadas.

Salienta-se que o agricultor não tem o registro das datas de aplicação dos pesticidas, no entanto eles sabem quando foi realizado o transplante de mudas para a lavoura. Neste caso, pode-se observar que os resíduos ainda são detectados em amostras em que o pesticida não é aplicado há mais de duas semanas. Análises com tempos superiores a duas semanas se tornam difíceis porque os fumicultores já descartaram o efluente no solo.

Este tempo, informado pelos fumicultores no momento da coleta das amostras, poderá ser orientado de forma que todo o contaminante presente no efluente líquido venha a ser degradado, antes de ser descartado, fazendo-se uso principalmente da radiação solar.

Portanto, a possibilidade de encontrar ou não contaminantes nestas amostras estava dependendo do período de aplicação, da concentração e das condições ambientais como exposição ao sol, acarretando a fotodegradação e a taxa de evaporação.

3.3 Seleção dos pesticidas a serem degradados

No sistema *float*, o pesticida pode ser fonte de poluição só onde é gerado, o que facilita um tratamento desse efluente para ser descartado.

Conforme informações obtidas diretamente com os agricultores, a produção das mudas inicia-se no mês de maio e, em julho, são transplantadas. O sistema *float* permanece então montando por um período de três meses. Logo após o transplante das mudas, o volume de água restante é largado no solo, no mesmo local onde as piscinas que acolhem as bandejas encontram-se.

A potencialidade de chegar aos corpos d'água aumenta muito. A lixiviação também pode ocorrer para a água subterrânea, pois o agricultor larga no solo sem tratamento. Alguns possuem a preocupação de fazer o transporte do efluente líquido para outras áreas, quando o sistema é instalado próximo a um arroio ou açude.

Os fumicultores também informam que utilizam o Cobre Sandoz na água e Rovral, Ridomil, Confidor, Orthene e Dithane, sobre as mudas. Relatam também saber do efeito que estes pesticidas podem causar ao serem largados no solo, no entanto não sabem o que fazer. Estes entrevistados informam que nenhuma empresa destina-se ao recolhimento do *float* que sobra e que as orientações são insuficientes.

A quantidade de mudas produzidas varia conforme o produtor. De acordo com pesquisa feita na região, durante o período de coleta de *float* para análise, a produção por propriedade fumicultora ficou entre 34 a 170 mil mudas. Estima-se que para cada muda seja necessário, aproximadamente, 100 mL de água. Desta forma, o volume de efluente produzido por propriedade pode ser de até 17.000 L.

Assim, as informações obtidas e os resíduos encontrados nas amostras permitem constatar que a degradação dos pesticidas antes do descarte do efluente é necessária.

3.4 Fotólise do Iprodiona, Metalaxil e Imidacloprido

As Figuras 17 a 19, realizadas em triplicata, mostram os resultados obtidos para a fotólise dos pesticidas. Para os experimentos realizados com lâmpadas de 80 e 125 W, o tempo total de incidência de luz estudado foi de 10 horas e com a lâmpada de 250 W foi necessária uma modificação no experimento em função da

sua alta potência, permanecendo desta forma desligada no intervalo de 2 – 4 e 6 – 8 horas, evitando assim um superaquecimento.

Para os três pesticidas oxidados pela incidência de radiação ultravioleta, observaram-se algumas irregularidades na curva de degradação obtida. Estas irregularidades compreendem em inesperado aumento da concentração do pesticida após algumas horas de incidência de radiação sobre a amostra. Observa-se este efeito principalmente com o Iprodiona que, entre os três, é o que apresenta maior dificuldade na fotodegradação e na degradação por processo Fenton conforme estudos apresentados por Mazuim et al, ⁶ em 2005, realizado com os pesticidas comerciais utilizados no plantio de fumo.

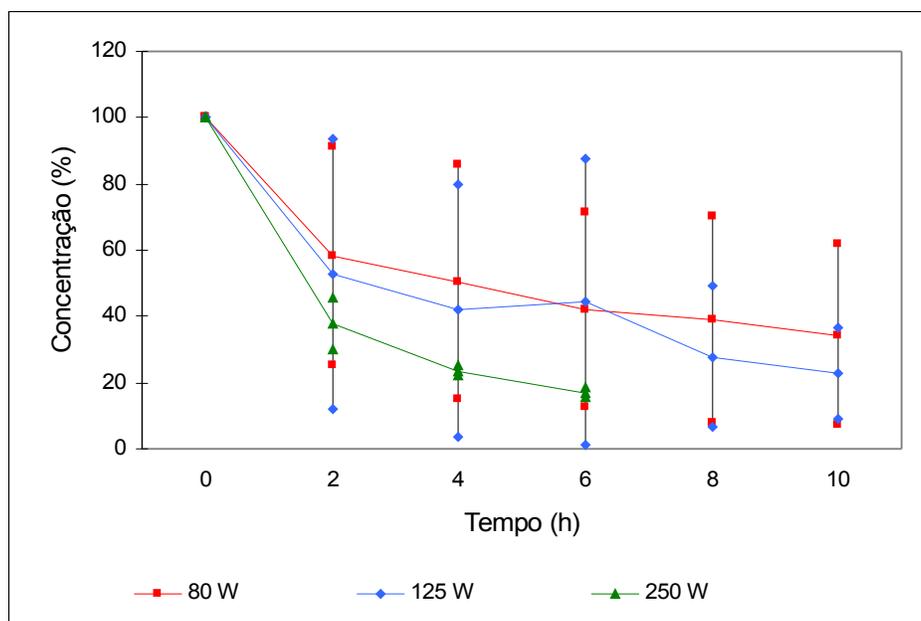


Figura 17 - Representação gráfica da degradação do Iprodiona em água por fotólise com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C).

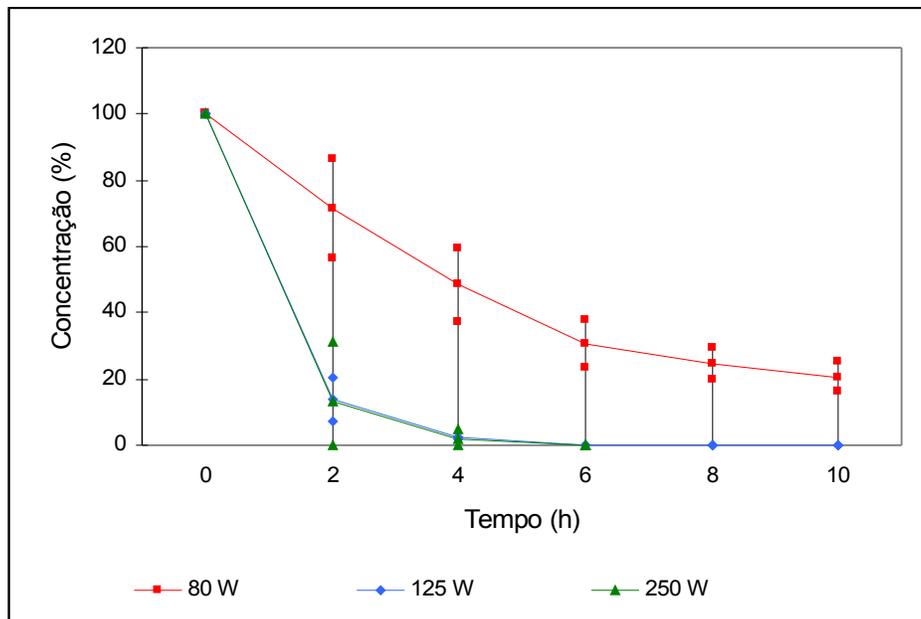


Figura 18 - Representação gráfica da degradação do Metalaxil em água por fotólise com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C).

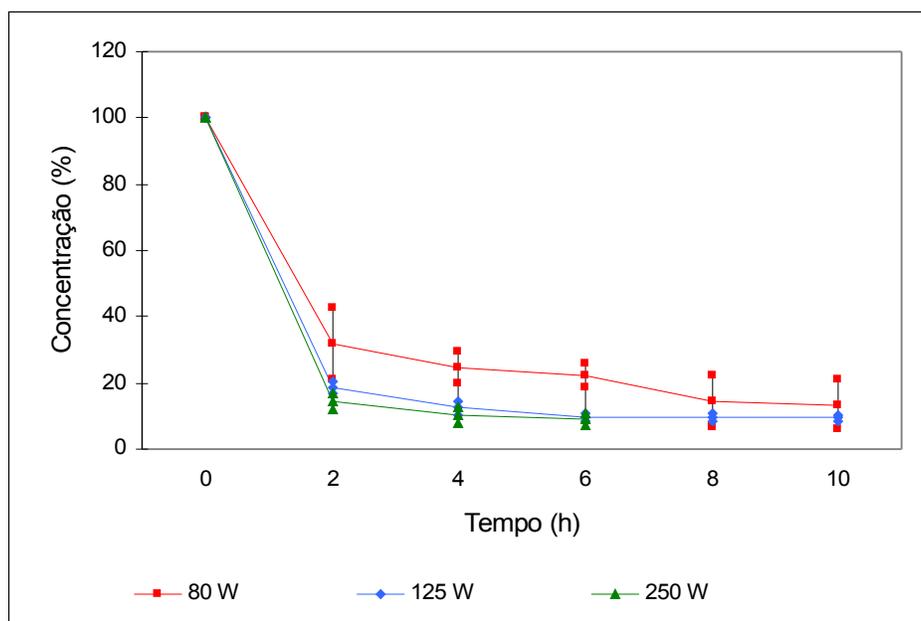


Figura 19 - Representação gráfica da degradação do Imidacloprido em água por fotólise com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C).

Por outro lado, o Iprodiona, assim como outros pesticidas ⁷⁶ é pouco solúvel em água (13 mg L^{-1}), o que pode dificultar os experimentos de fotodegradação,

levando à diminuição de reprodutibilidade de resultados, como também interferindo no processo de excitação da molécula por radiação UV em meio aquoso.

As Figuras 17, 18 e 19 mostraram os resultados obtidos para a fotólise dos três pesticidas, Iprodiona, Metalaxil e Imidacloprido em estudo variando a potência das lâmpadas utilizadas, 80, 125 e 250 W.

Fazendo uma análise da Figura 17, que contém os resultados da fotólise do pesticida Iprodiona com as três lâmpadas utilizadas, percebe-se que sua degradação ocorreu de forma mais lenta. Os melhores resultados foram obtidos para a lâmpada de 250 W.

Em estudo realizado por Gardin,⁷⁷ na USP São Carlos, foram promovidas as fotólises direta, apenas com a ação da luz, e indireta, com a adição de fotocatalisadores, dos herbicidas Atrazina e Imazaquin, e do fungicida Iprodiona, diluídos em água. Lâmpadas de Hg-Xe e fotocatalisadores a base de substâncias húmicas provenientes de turfa e de um latossolo, e TiO_2 foram utilizados. Como resultado, foi observado que a degradação dos pesticidas utilizados seguia um mesmo decaimento em função do tempo, indicando mecanismos semelhantes. Pode ser verificado tanto para fotólise direta quanto indireta, que os decaimentos são sensivelmente diferentes para cada caso e cada pesticida.

Quando o pesticida Metalaxil foi degradado, sendo testado com as três lâmpadas, os resultados obtidos mostraram-se mais eficientes para todas as lâmpadas. As com potência de 125 e 250 W apresentaram valores de concentração bem próximos a zero.

Com solubilidade de 4 g mL^{-1} , a preparação de suas soluções foi rápida. Com a lâmpada de 125 W obteve-se, aproximadamente, 95% do produto degradado. Estudos realizados com a decomposição fotocatalítica do Metalaxil em

suspensão aquosa contendo TiO_2 , mostrou que este se degrada envolvendo a formação de várias espécies intermediárias e que alguns destes compostos desapareceram após 25 horas.⁷⁸

Ao analisarmos a Figura 19, fotólise do Imidacloprido, com a lâmpada de 125 W, obteve-se 92% de degradação, valor semelhante aos dados encontrados na literatura⁵¹ para a degradação do Imidacloprido por irradiação UV. Em quatro horas de irradiação, 90% do produto foi degradado com formação de subprodutos. Na pesquisa realizada por Moza,⁵¹ subprodutos foram detectados após a fotólise deste pesticida.

Cabe salientar que, a concentração inicial de partida dos experimentos de Moza⁵¹ eram inferiores às concentrações de partida das soluções estudadas, sendo perfeitamente compreensível o porquê de obterem resultados de degradação muitos semelhantes, porém com um menor tempo de incidência.

3.5 Fotoperoxidação do Iprodiona, Metalaxil e Imidacloprido

As Figuras 20 a 22, realizadas em triplicata, mostram os resultados obtidos para a fotoperoxidação dos três pesticidas. Para as lâmpadas de 80 e 125 W, o tempo total de incidência de luz foi de 6 horas. A lâmpada de 250 W permaneceu desligada no intervalo de 2-4 h. Foram adicionados 10 μL de peróxido de hidrogênio (32%) logo após ter sido coletada a amostra no tempo zero.

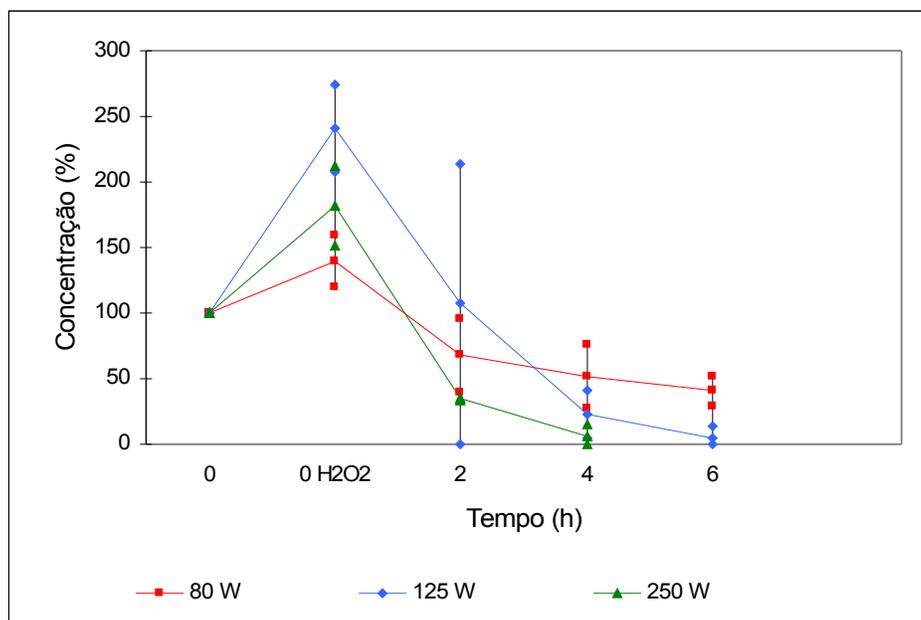


Figura 20 -Representação gráfica da degradação do Iprodiona em água por fotoperoxidação com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C)

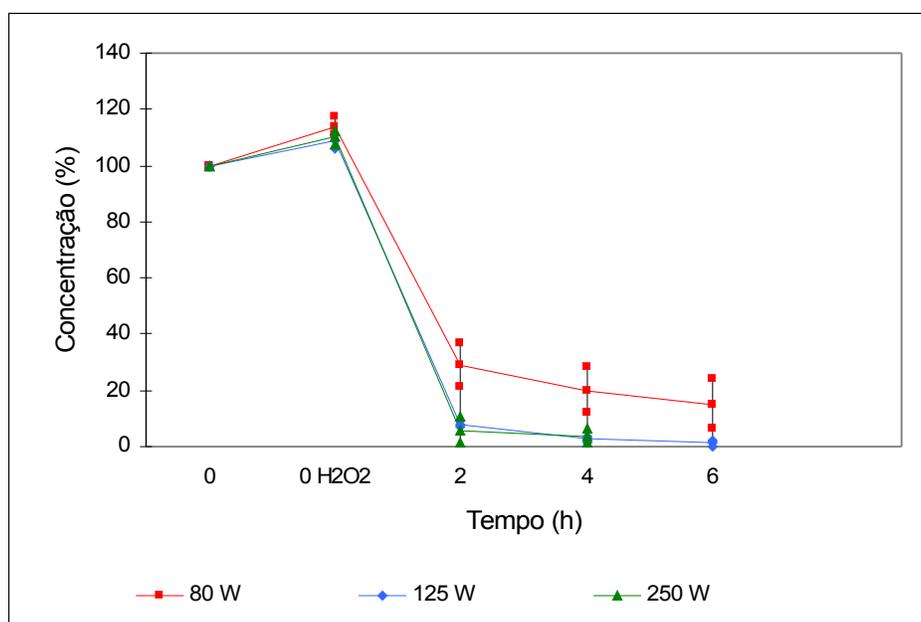


Figura 21 -Representação gráfica da degradação do Metalaxil em água por fotoperoxidação com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C)

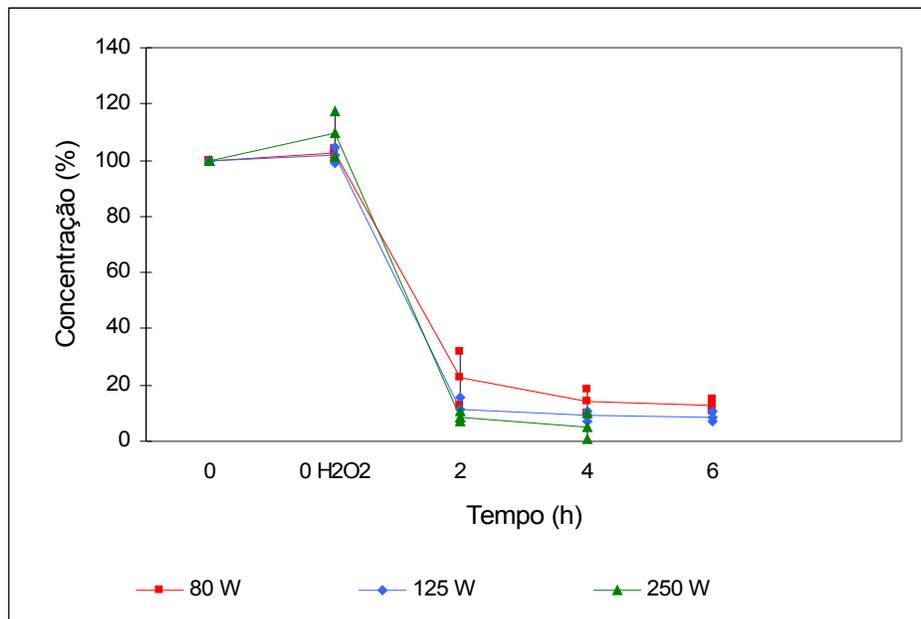


Figura 22 -Representação gráfica da degradação do Imidacloprido em água por fotoperoxidação com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C)

Da mesma forma que estudos realizados por Shemer e Linden,⁷⁹ para outro pesticida, usando UV e UV/H₂O₂, a adição de peróxido de hidrogênio mostrou maior eficiência para degradar os pesticidas em questão quando comparada apenas com a fotólise direta.

Com o Imidacloprido, Metalaxil e Iprodiona, os estudos foram realizados em amostras com fotólise direta e fotólise direta com adição de peróxido de hidrogênio. Esta adição também obteve resultados superiores àqueles obtidos quando apenas a radiação UV foi utilizada. O tempo de incidência pode ser reduzido de 10 para 6 horas.

Cabe salientar que as diferenças obtidas nas degradações realizadas com cada pesticida podem ser explicadas quando analisamos dois fatores. Um deles é a intensidade de corrente elétrica e o outro a diferença de concentração das

amostras, uma vez que elas eram preparadas sempre no dia da degradação e, mesmo assim, apresentando variações em seus valores antes de serem fotodegradadas.

A rede elétrica utilizada não era estabilizada e também, conforme a utilização de equipamentos elétricos, tem uma variação da tensão. Esta variação pode ser verificada quando foram realizadas medidas de radiação UV em cada lâmpada, como mostra o gráfico da Figura 23.

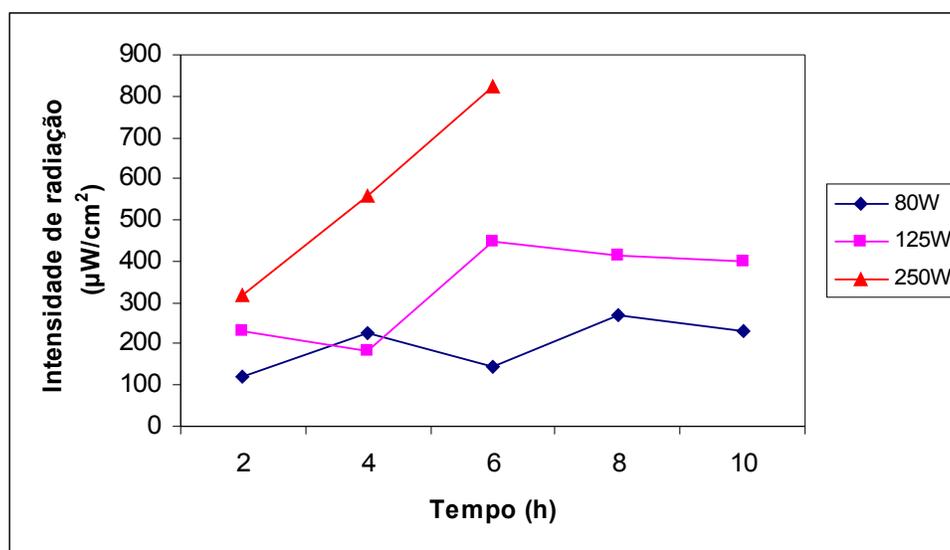


Figura 23 -Representação gráfica da intensidade de radiação das lâmpadas utilizadas na fotodegradação dos pesticidas Iprodiona, Metalaxil e Imidacloprido.

A fim de ilustrar a influência da radiação na degradação de cada pesticida, foram construídos dois gráficos, um para a fotólise, Figura 24, e outro para a fotoperoxidação, Figura 25. Percebe-se que a lâmpada de 250 W apresenta maior radiação que as demais, permanecendo ligada, na fotólise, por um menor tempo, obtendo-se um resultado muito semelhante à de 125 W. Na fotoperoxidação, o tempo de incidência de ambas foi o mesmo, mas o que fez a diferença na redução do pesticida foi à radiação, uma vez que em ambas foi adicionada a mesma quantidade de peróxido de hidrogênio.

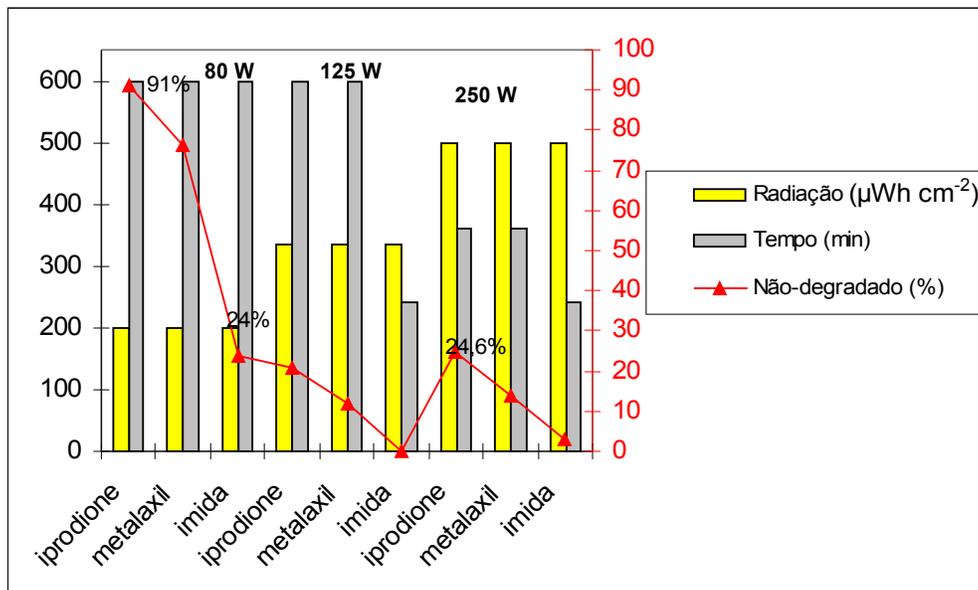


Figura 24 -Representação gráfica da radiação e do tempo aplicado para cada pesticida relacionando com a quantidade restante de resíduo para a fotólise.

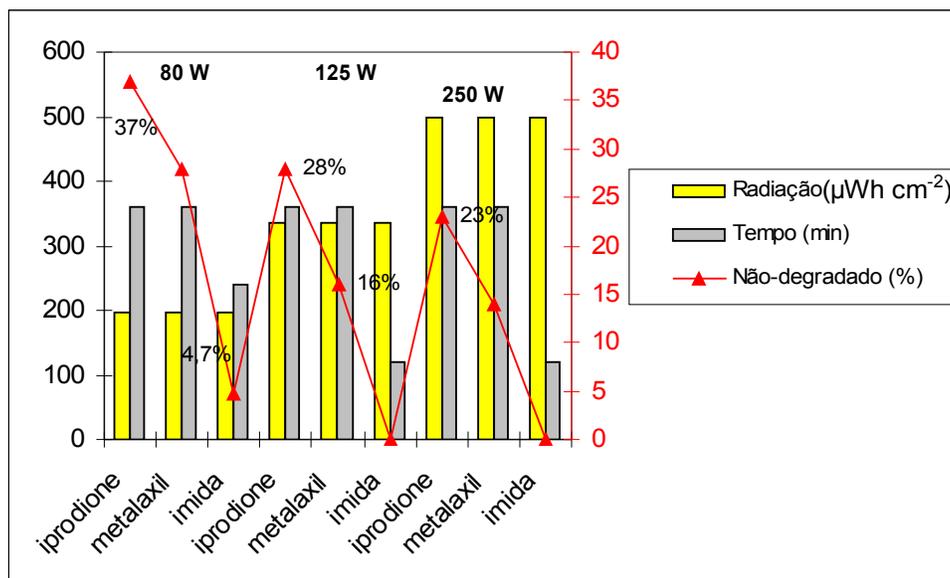


Figura 25 -Representação gráfica da radiação e do tempo aplicado para cada pesticida relacionando com a quantidade restante de resíduo para a fotoperoxidação.

3.6 Fotooxidação da Mistura dos Pesticidas

Da mesma forma que foi realizado com os pesticidas separados, realizou-se a fotólise e a fotoperoxidação com a mistura dos pesticidas, apresentadas nas Figuras 26 e 27.

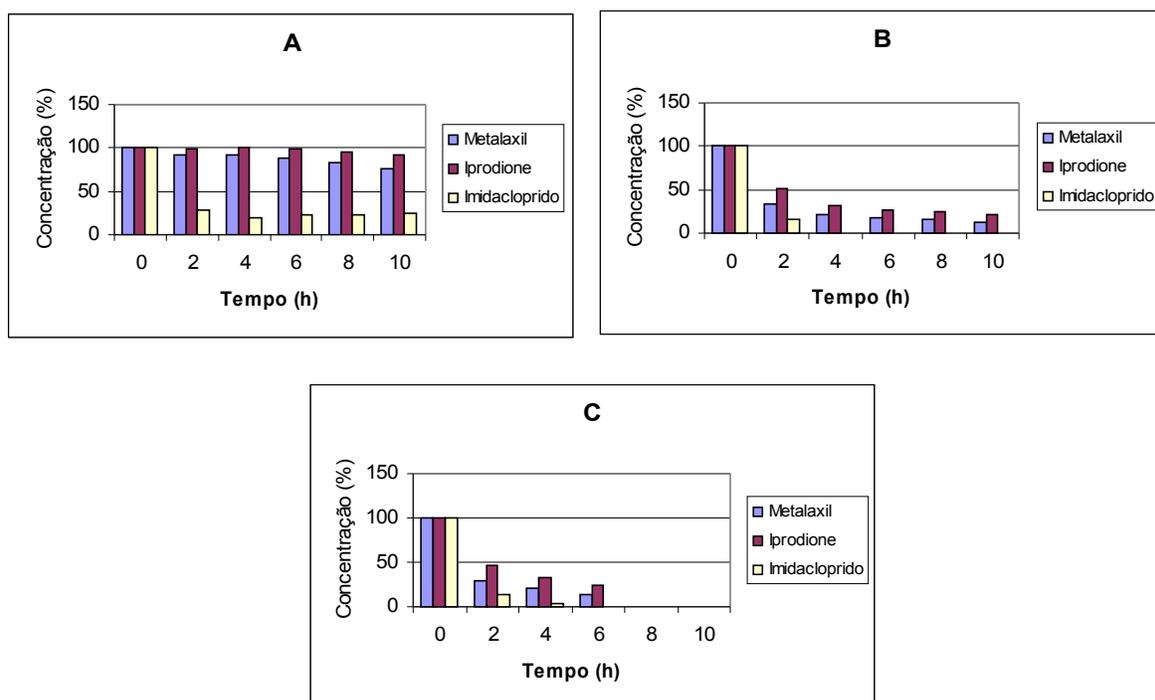


Figura 26 -Representação gráfica da degradação da mistura de pesticidas em água por fotólise com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C)

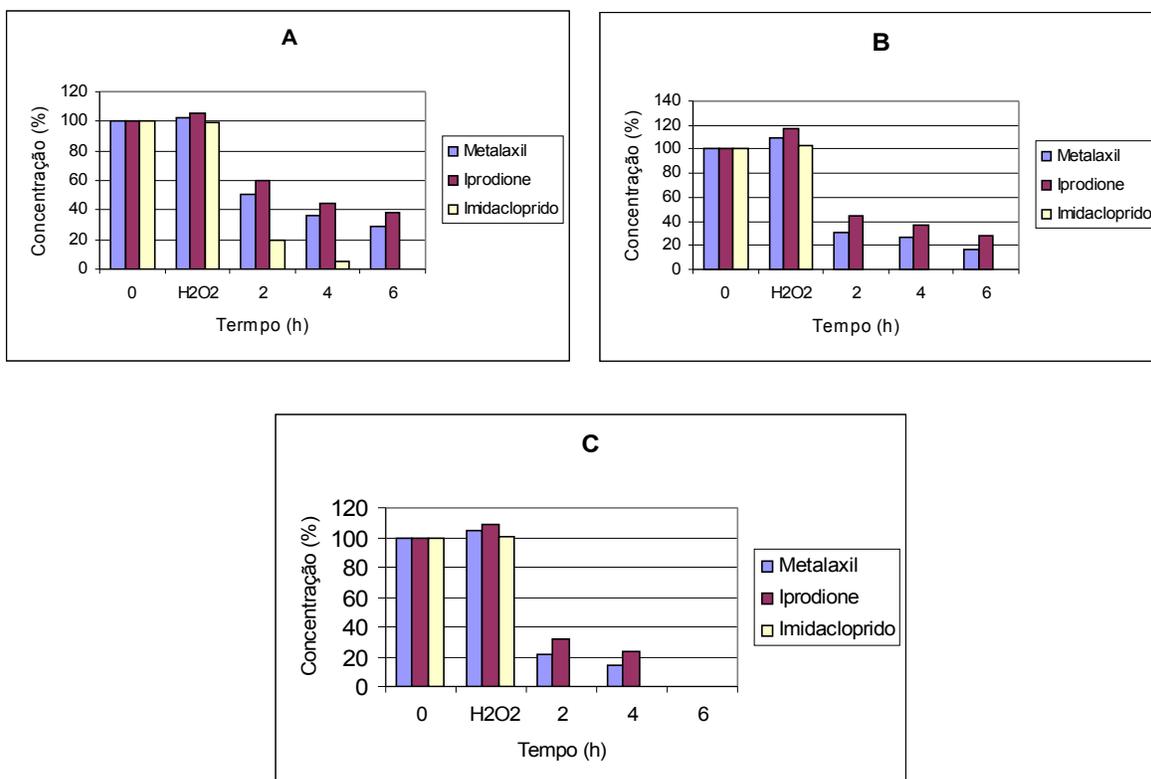


Figura 27 -Representação gráfica da degradação da mistura de pesticidas em água por fotoperoxidação com lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 (A), 125 (B) e 250 W (C)

Para fins de comprovação dos resultados obtidos, três amostras de misturas de pesticidas foram conduzidos à análise de carbono orgânico total. Os resultados das análises por COT estão descritos na Tabela 6.

Houve uma redução na concentração de COT, como era esperado, conforme os resultados obtidos na caracterização espectroscópica realizada anteriormente, mostrando que houve mineralização dos pesticidas. No entanto, na fotólise com lâmpada de 250W, observa-se que a mineralização não foi total, como foi observado por espectroscopia, indicando que nos estudos anteriores, quando houve a redução dos pesticidas, pode ter se formado alguns metabólitos que podem ser principalmente do Iprodione e do Metalaxil, que foram degradados parcialmente nesta condição.

Tabela 6 -Resultados obtidos para as misturas dos pesticidas para as análises de Carbono Orgânico Total.

Amostra	Resultado (mg L ⁻¹)	Remoção (%)	LQ (mg L ⁻¹)
Água Deionizada	2,8	-	0,3
Mistura bruta	10,7	-	0,3
Fotoperoxidação 125 W	< LQ	100%	0,3
Fotólise 250 W	2,8	74%	0,3
Fotoperoxidação 250 W	0,3	98%	0,3

n=3

LQ= limite de quantificação

A mineralização da matéria orgânica foi obtida, assim como Perez ⁸⁰ obteve para o Alcalor, Atrazina e Diuron também monitoradas por COT.

Entre outras pesquisas, Nogueira e colaboradores ⁸¹ obtiveram 80 % de remoção do COT em amostras contendo Formetanato, Metamidofós, Propamocarde, Imidacloprido, Oxamil, Endossulfan α - β e Lulenuron com apenas duas horas de incidência de radiação e 90 % de degradação para DDT, DMDT, e fenitrotion.

3.6.1 Avaliação da reprodutibilidade

Para avaliar a reprodutibilidade dos métodos que levaram aos melhores resultados na minimização dos pesticidas de uma solução aquosa, optou-se por utilizar as lâmpadas que forneceram uma melhor degradação, num período mais curto de incidência, a fim de minimizar não só custos como também tempo.

De posse de todas estas informações foram escolhidas condições para realização da fotólise e fotoperoxidação com a mistura de todos os pesticidas. Os resultados obtidos para a fotólise, realizada em 10 h e com lâmpada de 250 W foi

de 70 ± 5 % de Iprodiona, $75 \pm 4,8$ % de Metalaxil e 100 ± 0 % de Imidacloprido degradados.

Para a fotoperoxidação, realizada com lâmpada de 125 W, 10 μ L de H_2O_2 e tempo de incidência de 6 horas, os resultados foram semelhantes. Os valores encontrados foram de 58 ± 9 % de Iprodiona, 80 ± 15 % de Metalaxil e 100 ± 0 % de Imidacloprido.

Na Figura 28, está representado o resultado obtido ao se degradar uma mistura dos três pesticidas por fotólise de 6 h com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W.

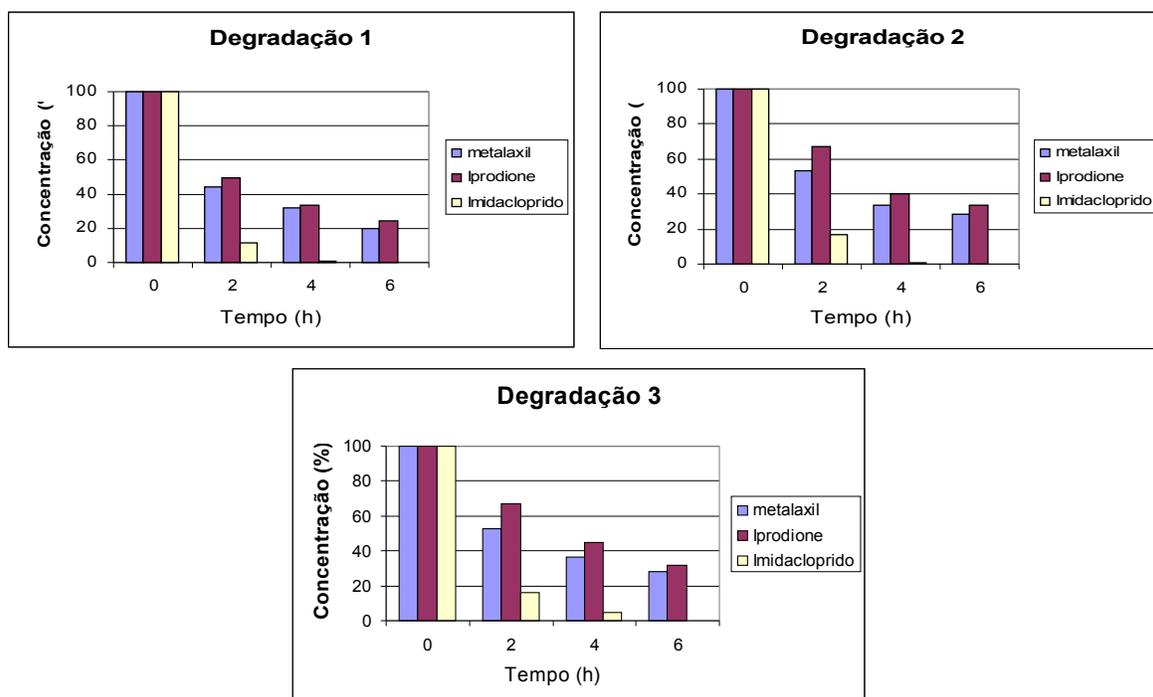


Figura 28 -Representação gráfica da degradação da mistura de pesticidas em água por fotólise com lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W em triplicata

Na fotoperoxidação, os gráficos exibidos na Figura 29 mostram os resultados para o acompanhamento da reação até seis horas com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W.

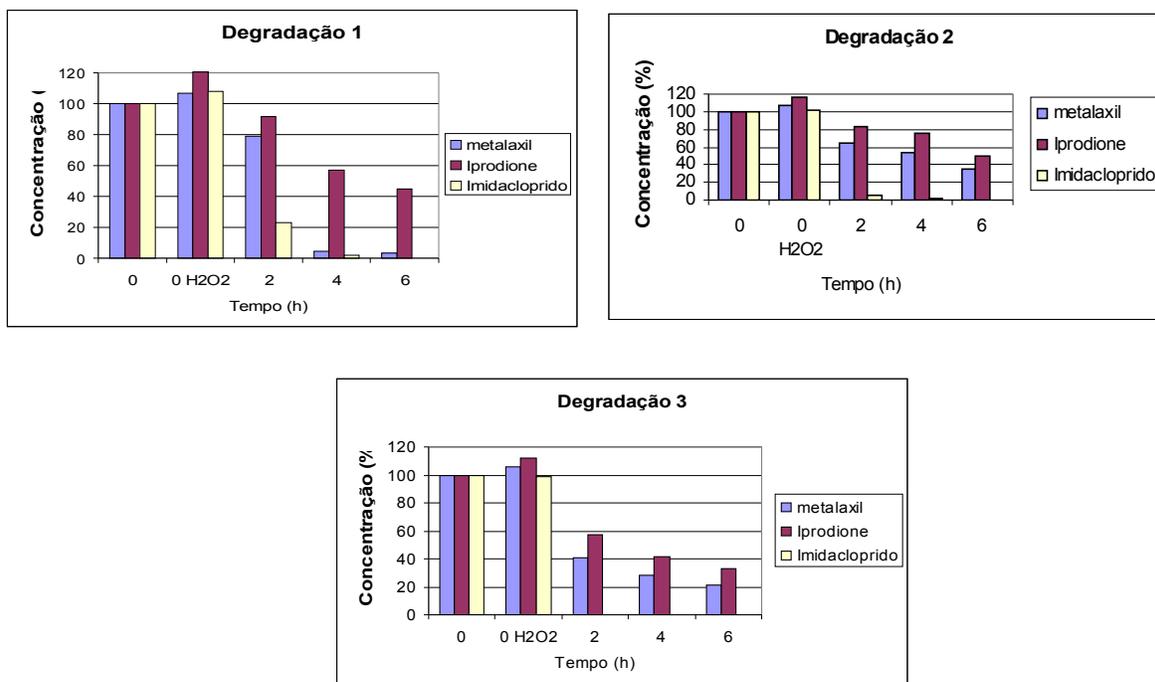


Figura 29 -Representação gráfica da degradação da mistura de pesticidas em água por fotoperoxidação com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, em triplicata

3.7 Extrapolação dos dados para as condições ambientais da região

A fotoxidação dos pesticidas utilizados em qualquer cultura agrícola, depende da incidência de radiação ultravioleta e do tempo de exposição. Sabe-se, pelos resultados encontrados anteriormente, que os processos oxidativos avançados, fotólise e fotoperoxidação, utilizados para a degradação dos pesticidas Iprodiona, Imidacloprido e Metalaxil, mostraram-se eficientes para a redução das

concentrações das soluções-padrão preparadas. Estes testes realizados em laboratório são acelerados, comparados com as condições que os pesticidas encontram quando estão na natureza.

No caso do *float*, o leito onde se encontra, pode estar exposto à radiação solar, em um período maior de 8 horas, dependendo do mês em que as mudas de fumo são transplantadas. Na região de Santa Cruz do Sul, existem duas situações bem distintas: a região baixa, em que as mudas são transplantadas até agosto e a região alta, onde as mudas são transplantadas até setembro.

Estes estudos corroboram com os realizados no Vale do São Francisco ³⁶ sobre contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas. A alta radiação solar presente na região ($N_{sol} = 7,20 \pm 3,68$ horas/sol) favorece a fotólise. Do mesmo modo que a alta evaporação ($7,64 \pm 3,25$ mm/dia) e temperaturas médias registradas ($T_{méd} = 26,3 \pm 10$ °C) favorecem à volatilização das moléculas.

Dados foram obtidos junto com a Estação Meteorológica da UNISC, localizada a 29°43'05" de Latitude Sul e 52°25'00" de Longitude Oeste, referentes ao período de janeiro de 2004 a dezembro de 2006. Os dados obtidos para a região de Santa Cruz do Sul, apresentados nas Figuras 30, 31, e 32 indicam que existe a possibilidade de colocar o *float* em exposição solar e deixar que sua degradação ocorra naturalmente.

Conforme Figura 30, tem-se um aumento na quantidade de energia solar e também de radiação ultravioleta a partir do mês de junho. Pode-se concluir que seriam necessários 41 dias para alcançar o resultado encontrado em laboratório, considerando apenas a radiação ultravioleta incidida no período pós-transplante de mudas. Também se destaca que isso vai depender da concentração do resíduo de Iprodiona, Imidacloprido e Metalaxil que ficam no efluente após a atividade agrícola.

Quando o gráfico da Figura 31 foi analisado, percebeu-se que a temperatura nos meses de interesse, agosto a outubro, tem um valor médio de 19°C, com temperatura máxima na casa dos 30 °C, o que pode vir a facilitar a volatilização de algumas moléculas.

Um cuidado especial deve-se ter em função da precipitação nestes meses. Ao observar a Figura 32, nos meses de novembro a março, a quantidade evaporada é superior à precipitação. E, nos meses em que as piscinas encontram-se montadas, de maio a setembro, conforme declaração dos produtores, percebe-se uma maior incidência de chuvas, o que diluiria ainda mais a concentração existente.

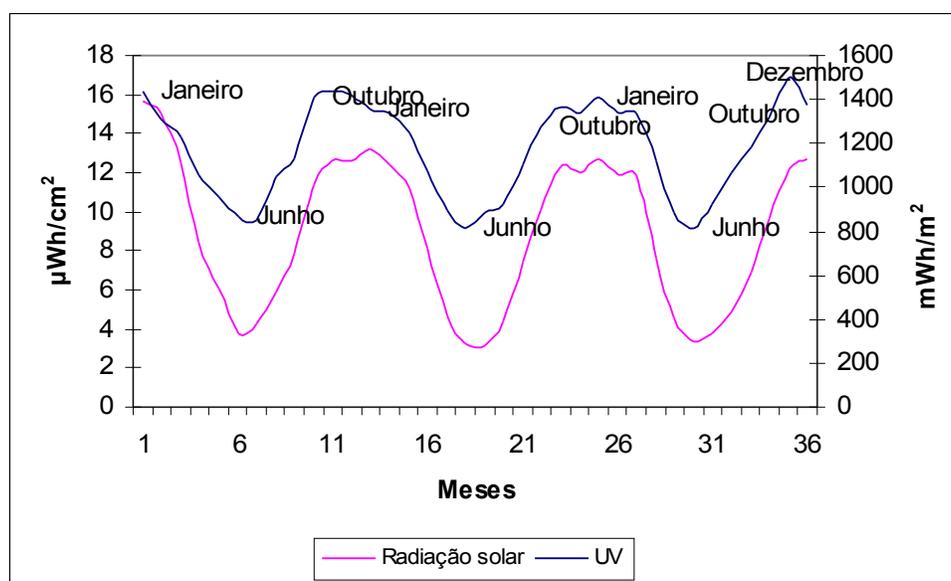


Figura 30 -Média da energia solar e intensidade de radiação UV (2004 – 2006)

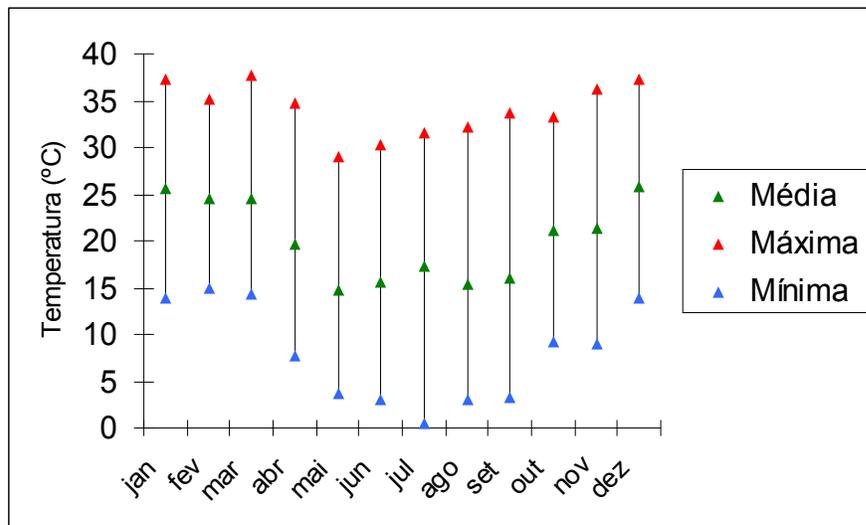


Figura 31 - Média das temperaturas máxima, mínima e média na região (2004 – 2006)

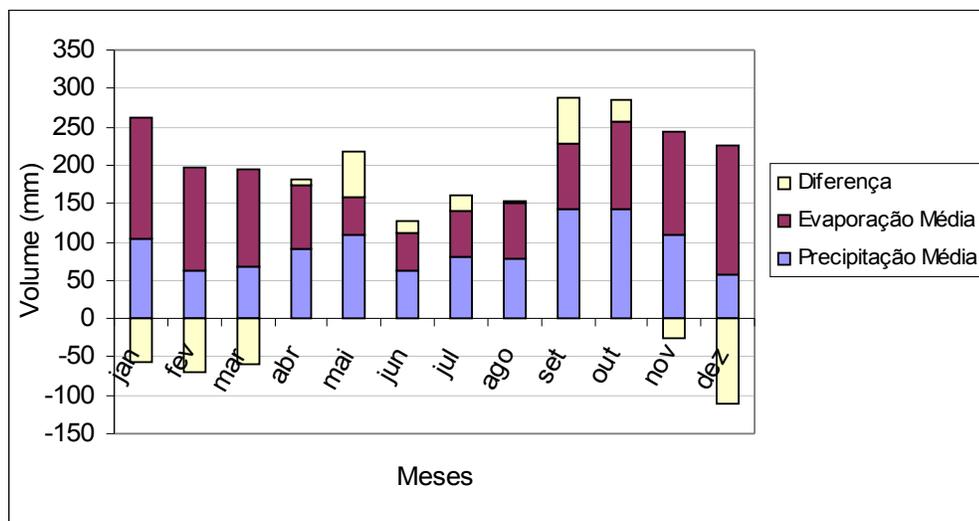


Figura 32 - Média das precipitações e evapotranspirações na região (2004 – 2006)

A fotodegradação dos pesticidas, algumas vezes, é muito devagar, sendo acelerada após a adição de reagentes. Neste estudo, a adição de peróxido de hidrogênio às soluções de padrão facilitou a degradação, permitindo assim um menor tempo de incidência, o que poderá colaborar também para um menor tempo de exposição, quando a degradação é realizada a campo.⁵

Destaca-se que estes processos permitem a utilização de energia artificial como também a utilização de energia solar. Em situações de grande produção de mudas de fumo, uma alternativa poderia ser a utilização da radiação da mesma forma que foi utilizada nos experimentos no laboratório. Isto dependerá do tempo disponível para deixar os leitos intactos à exposição solar.

No entanto, alguns outros fatores se somam à fotooxidação dos pesticidas, que são o calor gerado pela incidência de radiação solar, presença de uma alta força iônica na água, devido à presença de sais dissolvidos, e à proliferação de microrganismos que possam biodegradar estas moléculas orgânicas.

Destaca-se que, para o Metalaxil, o estudo de fotólise foi realizado por Mehta e colaboradores ⁷¹ a campo e obtiveram, assim como os resultados apresentados neste trabalho, uma considerável redução do pesticida. No referido trabalho, não houve informações suficientes para avaliar a radiação ultravioleta a que as amostras ficaram expostas no meio ambiente, no entanto observaram que após 30 dias não havia resíduos detectáveis de Metalaxil. Para os outros pesticidas estudados neste trabalho não foram encontrados pesquisas que tratam da degradação a campo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na degradação dos pesticidas Iprodiona, Metalaxil e Imidacloprido, por fotólise e fotoperoxidação, constatou-se que foi possível alcançar, respectivamente, 70, 90 e 90 % de remoção por fotólise e, por fotoperoxidação 90, 100 e 100 % respectivamente para os pesticidas em estudo quando analisados isoladamente.

Ao serem degradados como mistura, foi possível, por fotólise, 70, 75 e 100% de degradação e, por fotoperoxidação, 58, 80 e 100% para Iprodiona, Metalaxil e Imidacloprido, respectivamente.

Nos estudos, além de leituras com comprimentos de onda fixos, varreduras das amostras foram realizadas para verificar a presença de algum sinal fora do comprimento de onda desejado. Isto não ocorreu, de modo a crer que os possíveis subprodutos gerados vieram a se degradar posteriormente ou não são detectáveis por espectroscopia na região do ultravioleta.

A degradação do *float* é viável de acordo com os resultados obtidos, seja nas degradações realizadas em laboratório como nas amostras reais de *float*.

Sugestões aos produtores poderão ser feitas como, por exemplo, que as piscinas de *float* não sejam desmontadas logo após as mudas serem

transplantadas, uma vez que a exposição solar degrada as moléculas dos pesticidas.

Esse “atraso” no desmontar das piscinas não atrapalharia em nada, uma vez que os mesmos declaram que o local onde são montadas não tem utilização necessária.

TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade das pesquisas realizadas com degradação de pesticidas em efluentes agrícolas, sugere-se:

- Investigar a degradação de amostras reais do sistema *float*;
- monitorar a degradação dos pesticidas por Cromatografia Gasosa com espectrometria de massas para identificar possíveis metabólitos;
- investigar a degradação do Metalaxil, Iprodiona e Imidacloprido em conjunto com o Mancozeb e Acefato, que são os outros pesticidas presentes no *float*;
- avaliar a fotodegradação com radiação solar a campo;
- e, associar estudos de genotoxicidade e ecotoxicidade as amostras brutas e tratadas.

REFERÊNCIAS

1. SANGHI, R., TEWARI, V. *Monitoring pesticide residues in summer fruits and vegetables from Kanpur, India*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. (2001a) 67:587-593.
2. SANGHI, R., SASI, K.S. *Pesticides and heavy metals in agricultural soil of Kanpur, India*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. (2001b) 67:446-454.
3. ZAMY, C., MAZELLIER, P. LEGUBE, B. *Phototransformation of selected organophosphorus pesticides in dilute aqueous solutions*. Water Research 38 (2004) 2305–2314.
4. KRALJ, M.B., FRANKO, M., TREBSE, P. *Photodegradation of organophosphorus insecticides – Investigations of products and their toxicity using gas chromatography–mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay*. Chemosphere 67 (2007) 99–107.
5. MANSOUR, M., et al., *Experimental approaches to studying the photostability of selected pesticides in water and soil*. Chemosphere, Vol. 35. Nos 112, (1997) 39-50.
6. MAZUIM, M.S., et al., *Estudo da degradação do pesticida Mancozeb*. In: 23 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande – MS, 2005. 23 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, (2005)1, 1-6.

7. SCHNEIDER, R. C. S., et al., Emprego de processos oxidativos avançados na degradação de pesticidas em efluente agrícola. In: *28 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Poços de Caldas, 2005. Livro de Resumos. (2005)1, 1-1.
8. BENITEZ, F. J., ACERO, J.L., REAL, F.J. *Degradação de Carbofurano utilizando ozônio, radiação UV e processos oxidativos avançados*. Journal of Hazardous Materials B89, (2002) 51–65.
9. WIKIPÉDIA - Enciclopédia livre. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Pesticida>>. Acesso em: 12 jun.2007.
10. ZAVATTI, L.M.S., ABAKERLI, R.B. *Resíduos de Pesticidas em frutos de tomate*. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, (1999) 34, 7, 473-480,
11. LIÉGEOIS, E. et al. *A new method to detect and quantify isoproturon in soil*. The Science of the Total Environment, (1992) 123/124, 17-28.
12. CALAMARI, D. *Initial environmental risk assessment of pesticides in the Batangas Bay Region, Philippines and the Xiamen Seas, China*. Quezon: GEF/UNDP/IMO MPP-EAS and FAO: 1998.
13. WINFIT. Disponível em <<http://www.winfite.com.br/winfiteWEB>> Acesso em: 20 abr. 2007.
14. ANUÁRIO BRASILEIRO DO FUMO 2004. Santa Cruz do Sul: Gazeta, 2004. 160p.
15. BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.
16. KAIPPER, B.; MADUREIRA, L.; CORSEUIL, H. *Use of Activated Charcoal in a Solid-Phase Extraction Technique for Analysis of Pesticide Residues in Tomatoes*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2004.
17. OGA, S. *Fundamentos de Toxicologia*. 2ª edição. São Paulo, SP: Atheneu Editora São Paulo, 2003.
18. GUERRA, M.S.; SAMPAIO, D.P.A. *Receituário Agrônomo*. 2ª Edição. São Paulo: Globo, 1991.436p.

19. WIKIPÉDIA - enciclopédia livre. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Neonicotinoides>>. Acesso em: 13 jun.2007.
20. LARINI, L. *Toxicologia dos Praguicidas*. Ed. Manole Ltda. São Paulo – Brasil. P 230.1999.
21. SILVA, R.C. *Comparação entre métodos cromatográficos, empregando GC-ECD, GC – FPD e GC – MS, e espectrofotométrico para determinação de ditiocarbamatos em alface*. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ. Santa Maria – RS – Brasil, 2005.
22. MIDIO, A. F., MARTINS, D. I. *Toxicologia de Alimentos*. São Paulo, SP: Varela Editora e Livraria Ltda, 2000.
23. SINDIFUMO. Disponível em: <<http://www.sindifumo.com.br>> Acesso em: 07 fev. 2007.
24. AFUBRA – Associação Brasileira dos Fumicultores. Disponível em: <http://www.afubra.com.br/principal.php>
25. ANUÁRIO BRASILEIRO DO FUMO, 1999. Santa Cruz do Sul: Jornal Gazeta do Sul, 1999. 136 p.
26. LIMA, R.G. Práticas alternativas e convencionais na cultura de fumo estufa: estudo de casos. Santa Cruz do Sul, Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional – Mestrado – Universidade de Santa Cruz do Sul), 2000, 203 p.
27. HERBÁRIO. Disponível em:<http://www.herbario.com.br/atual/020930_02.htm> Acesso em: 06 jun. 2007.
28. ETGES, V.E., FERREIRA, A.F. A produção de tabaco: impacto no ecossistema e na saúde humana na região de Santa Cruz do Sul / RS – Santa Cruz do Sul: EDUNISC, 248 p., 2006.
29. GAMLIN, J., ROMO, P., D., HESKETH, T. *Exposure of young children working on Mexican tobacco plantations to organophosphorous and carbamic pesticide*. Child: care, health and development (2006), 33, 3, 246–248.

30. VOGT, O., P. *A produção de fumo em Santa Cruz do Sul, RS: 1849-1993*. Santa Cruz do Sul: EDUNISC, 1997. 283p.
31. HERMES, N. Estudo da incidência de resíduos de pesticidas nos alimentos produzidos nas áreas de plantio de tabaco na bacia hidrográfica do Rio Pardinho, RS, Brasil. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional – Mestrado e Doutorado) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2002.
32. ANUÁRIO BRASILEIRO DO FUMO 2003. Santa Cruz do Sul: Gazeta, 2003. 144p.
33. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br>>. Acesso em 18 abr. 2007
34. SOUZA CRUZ. Cultura do fumo – Manejo integrado de pragas e doenças. (Coordenação geral: Engenheiro Agrônomo. Saul Bianco) Rio de Janeiro, 1998.
35. SETORRECICLAGEM. Disponível em: <<http://www.setorreciclagem.com.br>>. Acesso em 18 abr. 2007
36. EMBRAPA. Disponível em: http://www.cnpma.embrapa.br/projetos/prod_int/result9.html. Acesso em 18 abr. 2007.
37. SIGMA. Disponível em: < <http://www.sigma-aldrich.com.br>>. Acesso em 07 fev. 2007.
38. ANVISA. Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br> >. Acesso em 10 jan. 2007.
39. Agro-Care Chemical. Disponível em: <<http://www.agrocare.com.cn/Products/lprodiona.htm>>. Acesso em 12. fev. 2007.
40. COMPÊNDIO DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. Guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola. 5ª edição: São Paulo. Organização Andrei Editora Ltda. 1996. 506 p.

41. BANCO DE DADOS sobre produtos fitossanitários com receituário agrônomo. Win-fit 2000. CD-ROM.
42. ROCHA, L. C. D., et al., *Toxicidade de Produtos Fitossanitários Utilizados na Cultura do Crisântemo para Ovos e Ninfas de Orius insidiosus (Say) (Hemiptera: Anthocoridae)*. Neotropical Entomology (2006) 35, 1,83-92.
43. DuPont Brasil Produtos Agrícolas. Disponível em: <http://www.dupontagricola.com.br/upload/produto/Gaucho.pdf>. Acesso em 12 fev. 2007.
44. RANCAN, M., ROSSI, S., SABATINI, A.G. *Determination of Thiamethoxam residues in honeybees by high performance liquid chromatography with an electrochemical detector and post-column photochemical reactor*. Journal of Chromatography A , (2006) 1123, 1, 4, 60-65.
45. WIST, J. et al. *Evaluation of photocatalytic disinfection of crude water for drinking-water production* J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, (2002) 147, 3, 241-246.
46. OZELITO, P. A. J., et al. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Química Nova (2003) 26, 2 São Paulo.
47. NIKOLAOS, G., et al. *Evaluation of solid sorbents for the determination of fenhexamid, metalaxyl-M, pyrimethanil, malathion and myclobutanil residues in air samples. Application to monitoring malathion and fenhexamid dissipation in greenhouse air using C-18 or Supelpak-2 for sampling*. Analytica Chimica Acta (2006) 573–574, 209–215.
48. HUSKES, R., LEVSEN, K., *Pesticides in rain*. Chemosphere, (1997) 35, 12, 3013-3024.
49. OLIVA, J., et al. *Determination of chlorpyrifos, penconazole, fenarimol, vinclozolin and metalaxyl in grapes, must and wine by on-line microextraction and gas chromatography*. Journal of Chromatography A, (1999) 83343–51.

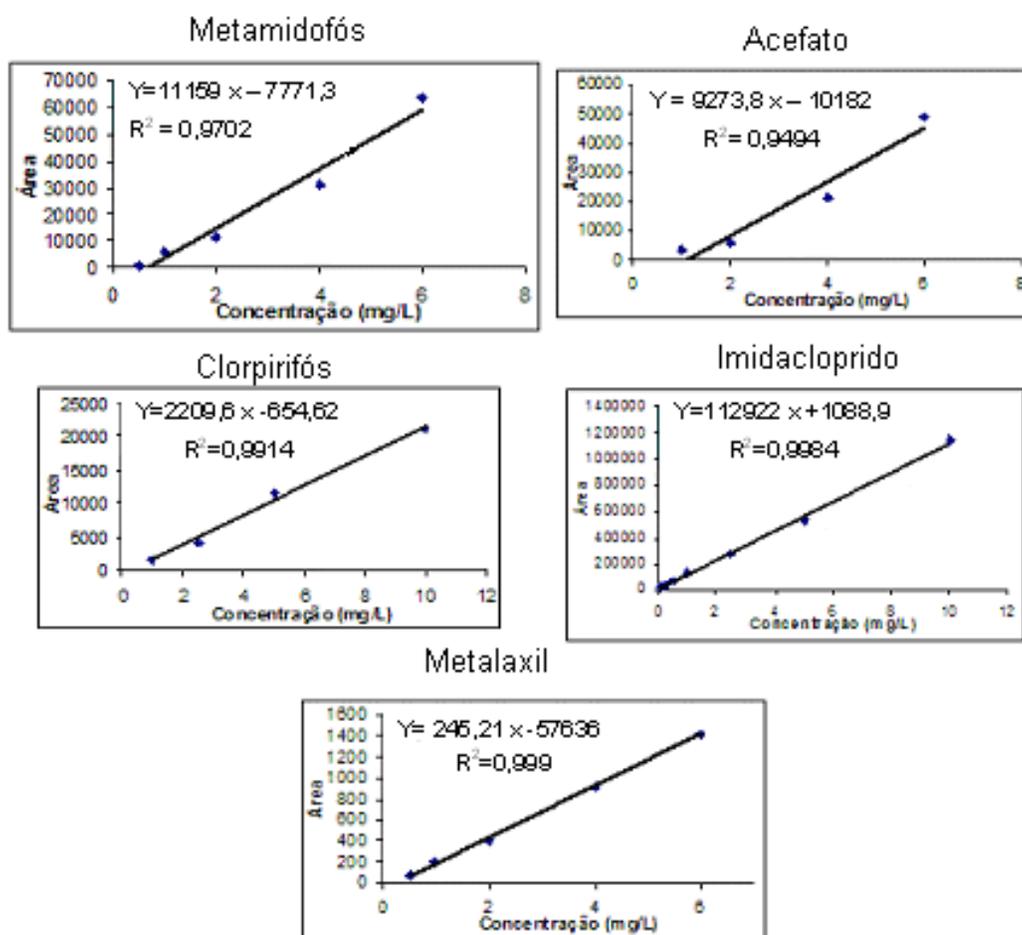
50. DERBALAH, A.S., NAKATANI, N., SAKUGAWA, H., *Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction*. Chemosphere (2004)57, 635–644.
51. MOZA, P.N. et al. *Photolysis of Imidacloprid in Aqueous Solution* Chemosphere, (1998) 36, 497-502.
52. KISS, A., RAPI, S., *GC/MS studies on revealing products and reaction mechanism of photodegradation of pesticides*. Microchemical Journal (2007) 85, 13–20.
53. RODRÍGUEZ, M. et al. *Iron(III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions*. Applied Catalysis B:Environmental, (2002) 37, 131-137.
54. OLLIS, D. F. *Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water*. Chemistry, (2000) 3, 405-411.
55. GALINDO, C. et al. J. *Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ - Comparative mechanistic and kinetic investigations*. Photochem. Photobiol. A, (2000)130, 35-47.
56. MORAES, S.G. et al. *Degradation and toxicity reduction on textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes*. Chemosphere, (2000), 40, 369-370.
57. TEIXEIRA, C. et al. Caderno Temático Volume 03 – Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental. Agosto de 2004.
58. DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*, cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

59. SCHRANK, S. G., Tratamento de Efluentes na Indústria de Couros através de Processos Avançados de Oxidação – Disponível em: < <http://www2.enq.ufsc.br/teses/d011.pdf> >.
60. LAAT, J. et al., *Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂ / UV, FeO(II) / UV, Fe(III) / H₂O₂ / UV e Fe(II) or Fe(III) / H₂O₂*. Chemosphere, (1999) 39, 15, 2693-2706.
61. BURROWSA, H.D., et al., *Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology (2002) 67, 71–108.
62. GOGATE, P.R., PANDIT, A. B., *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Advances in Environmental Research 8 (2004) 501–551.
63. GROMBONI, C. F., et al., *Microwave-assisted photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos and cypermethrin in residual water*. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry (2007)185, 1, 32-37.
64. MALATO,S., et al., *Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy*. Catalysis Today 76 (2002) 209–220.
65. MALATO,S., et al., *Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview* Solar Energy 75 (2003) 329–336.
66. LAPERTOT, M., et al., *Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 186 (2007) 34–40.
67. KRAFT, A., STADELMANN, M., BLASCHKE, M., *Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process*. Journal of Hazardous Materials B103 (2003) 247–261.
68. COMMENGES, N., et al., *Ultrasonic Treatment Applied to Industrial Wastewater: A Difficult Undertaking*. Presented at Euro. Society of Sonochemistry meeting-7, Toulouse, France, May 2000.

69. MERCADIER, C.; VEJA, D.; BASTIDE, J.; *Iprodiona degradation by isolated soil microorganisms*. FEMS Microbiology Ecology, 23(1997)207-215.
70. WANG, Y.S., et al., *Effect of fungicide Iprodiona on soil bacterial community*. Ecotoxicology and Environmental Safety 59 (2004) 127–132.
71. MEHTA, N., SAHARAN, G. S., KATHPAL, T. S., *Absorption and Degradation of Metalaxyl in Mustard Plant (Brassica juncea)*. Ecotoxicology and Environmental Safety (1997), 37, 119–124.
72. SCHNEIDER, R. C. S., et al., *Identificação de pesticidas em float utilizando Cromatografia Gasosa com diferentes detectores*. In: 28 REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2005, Poços de Caldas. Livro de resumos. 2005, 1.
73. BACCAR, N. M., et al., *Quantificação de Acefato, Metamidofós, Clorpirifós, Metalaxil e Imidacloprido em efluentes do sistema Float - Brasil*. In: XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2006, Punta Del Este. Anais do XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2006, 1-7.
74. Medidor de Luz Ultravioleta Digital Modelo MRU-201 – Instrutherm Instrumentos de Medição – Manual de Instruções.
75. BANDALA, E. R., et al., *Estrada Solar photocatalytic degradation of Aldrin*. Catalysis Today 76 (2002) 189–199.
76. SHEMER, H., LINDEN, K. G., *Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment* Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 553–559.
77. GARDIN, J.R., *Análise da fotólise de pesticidas orgânicos através de técnicas espectroscópicas*. USP São Carlos - Interunidades / Embrapa Instrumentação Agropecuária.
78. TOPOLOV, A., GÁBOR, D.M., CSANÁDI, J. *Photocatalytic oxidation of the fungicide metalaxyl dissolved in water over TiO₂*. Wat. Res. (1999) 33, 6, 1371-1376.

79. SHEMER, H., LINDEN, K.G. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment. *Journal of Hazard Materials B136* (2006) 553-559.
80. PEREZ, M. H., et al., *Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes - Applied Catalysis B: Environmental* (2006) 64, 272-281.
81. NOGUEIRA, R. F. P., et al., *Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton - Quim. Nova*, (2007), 30, 2, 400-408,.

ANEXOS

ANEXO B - Curva Analítica da Análise de Pesticidas nas Amostras de *float*Figura 34 -Curvas analíticas para as amostras de *float*

**ANEXO C – Curva Analítica da Análise por Espectrometria no Ultravioleta
para o pesticida Imidacloprido**

Tabela 7 -Resultados obtidos para a curva analítica do Imidacloprido

IDENTIFICAÇÃO	CONCENTRAÇÃO (mg L ⁻¹)	ABSORVÂNCIA
P1	1	0,104
P2	2,5	0,204
P3	5,0	0,419
P4	7,5	0,673
P5	10,0	1,178

Com estes dados foi possível construir a curva analítica apresentada na Figura 34.

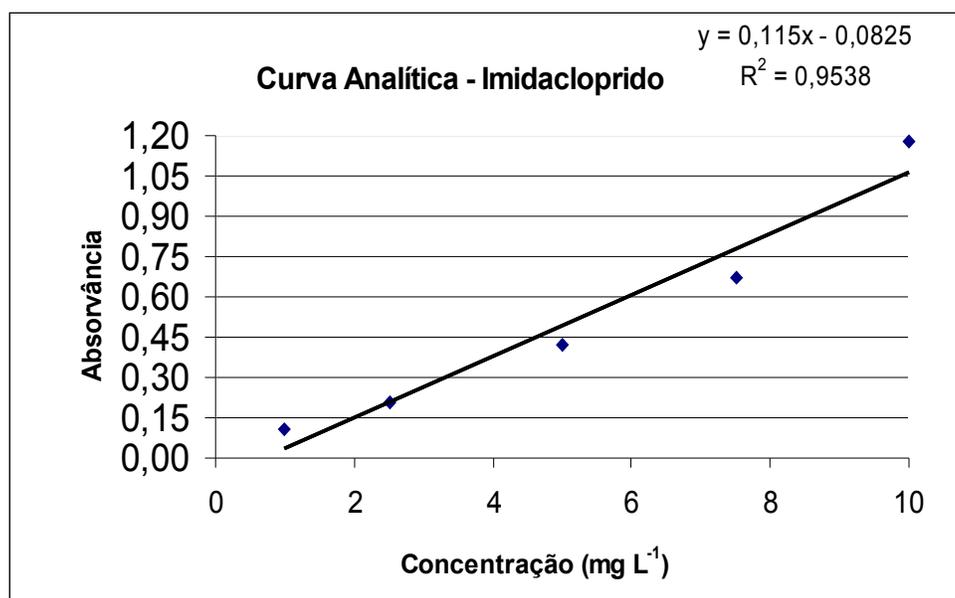


Figura 35 -Curva analítica para Imidacloprido

ANEXO D – Curva Analítica da Análise por Espectrometria no Ultravioleta para o pesticida Iprodiona

Tabela 8 -Resultados obtidos para a curva analítica do Iprodiona

IDENTIFICAÇÃO	CONCENTRAÇÃO (mg L ⁻¹)	ABSORVÂNCIA
P1	1	0,056
P2	2,5	0,099
P3	5,0	0,197
P4	7,5	0,334
P5	10,0	0,434

Com estes dados foi possível construir a curva analítica apresentada na Figura 35.

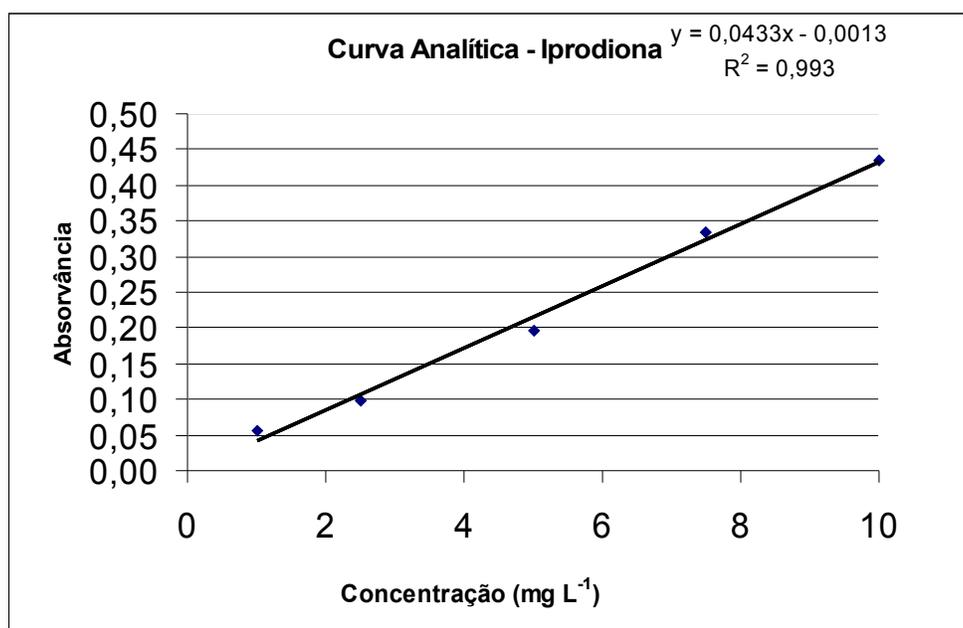


Figura 36 -Curva analítica para Iprodiona

ANEXO E – Curva Analítica da Análise por Espectrometria no Ultravioleta para o pesticida Metalaxil

Tabela 9 -Resultados obtidos para a curva analítica do Metalaxil

IDENTIFICAÇÃO	CONCENTRAÇÃO (mg L ⁻¹)	ABSORVÂNCIA
P1	1	0,2297
P2	2,5	0,4901
P3	5,0	0,9611
P4	7,5	1,3815
P5	10,0	1,7401

Com estes dados foi possível construir a curva analítica apresentada na Figura 36.

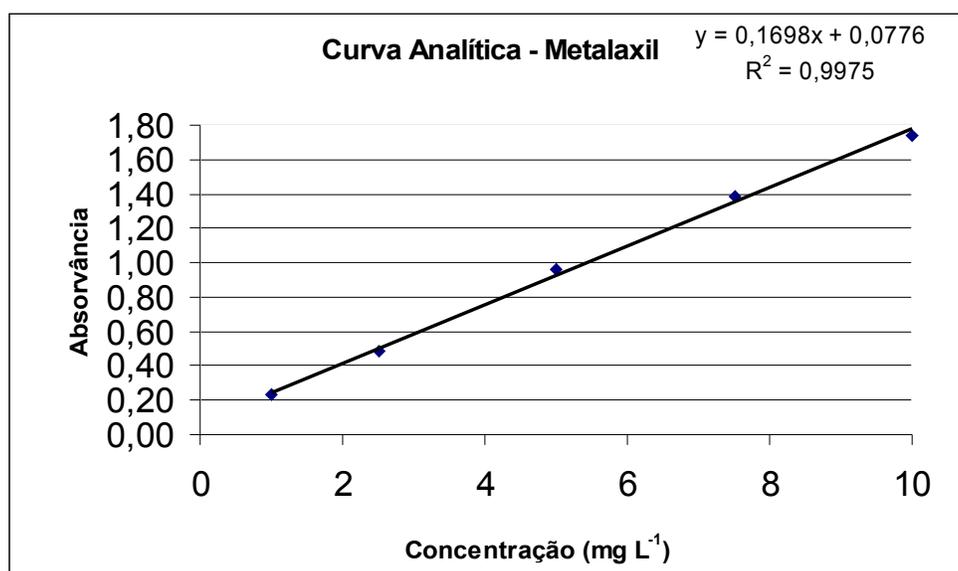


Figura 37 -Curva analítica para Metalaxil

ANEXO F – Curva Analítica da Análise por Espectrometria no Ultravioleta para a mistura de pesticidas

Tabela 10 -Resultados obtidos para a curva analítica da mistura de pesticidas

Identificação	Concentração mg L ⁻¹	METALAXIL	IPRODIONA	IMIDACLOPRIDO
		Absorvância $\lambda=194$ nm	Absorvância $\lambda= 202$ nm	Absorvância $\lambda=270$ nm
P1	1,0	0,3506	0,2328	0,0810
P2	2,5	0,9179	0,6094	0,2140
P3	5,0	1,5701	1,0936	0,4281
P4	7,5	2,1007	1,6050	0,7574
P5	10	2,2907	1,9679	0,7908

Com estes dados foi possível construir a curva analítica apresentada na Figura 37.

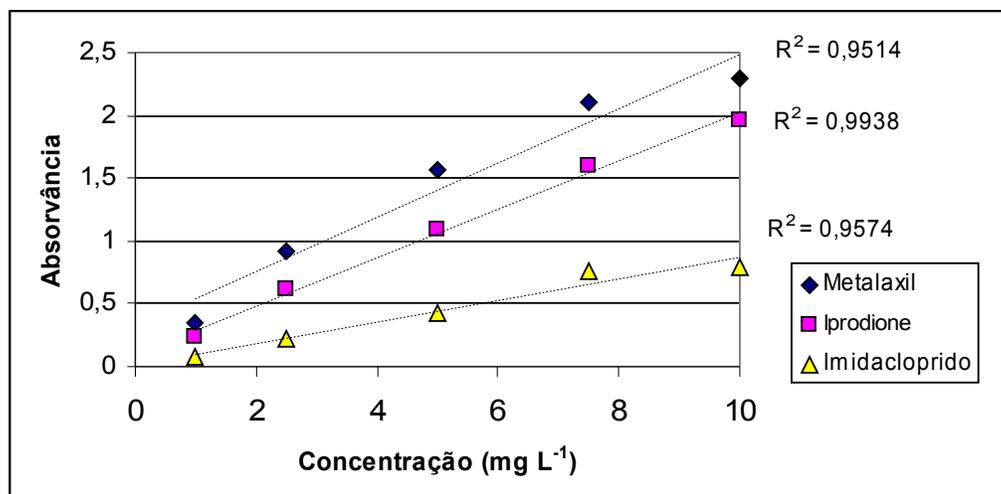


Figura 38 -Curva analítica obtida para a mistura dos pesticidas

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- TROLLI, B. V; MAZUIM, Mariele da Silva; SCHNEIDER, R. C. S; BACCAR, N. M; KIST, Lourdes Teresinha; MACHADO, Ênio Leandro. Degradação do pesticida Metalaxil por fotólise e processo Fenton. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007. (*pôster*)
- TROLLI, Bruna Vallandro; FONTOURA, Cláudia Moreira da ZANELLA, Renato; SCHNEIDER, Rosana de Cássia de Souza. Determinação por cromatografia de Acefato, Metamidofós, Clorpirifós, Metalaxil e Imidacloprido em efluente agrícola líquido. In: XII seminário de iniciação científica e XI Jornada de ensino, pesquisa e extensão, 2006, Santa Cruz do Sul. Anais, 2006. (*apresentação oral*)
- BACCAR, N. M; SCHNEIDER, Rosana de Cássia de Souza; TROLLI, B. V; FREIBERGER, G; MAZUIM, Mariele da Silva. Como demonstrar métodos de degradação de um poluente ambiental. In: 26º Encontro de Debates sobre o Ensino de Química, 2006, Santa Cruz do Sul. A contribuição da educação Química na melhoria da qualidade de vida no planeta, 2006. (*pôster*)

- BACCAR, Nádia de Monte; SCHNEIDER, Rosana de Cássia de Souza; FONTOURA, Cláudia Moreira da; TROLLI, Bruna Vallandro; ZANELLA, Renato. Quantificação de Acefato, Metamidofós, Clorpirifós, Metalaxil e Imidacloprido em efluentes do sistema *Float* - Brasil. In: XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2006, Punta Del Este. Anais do XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2006. p. 1-7. (*Trabalho completo – apresentação oral*)

- BACCAR, Nádia de Monte; SCHNEIDER, Rosana de Cássia de Souza; MACHADO, Ênio Leandro; MACHADO, E. M. S; TROLLI, Bruna Vallandro; ZANELLA, Renato. Degradação do pesticida Metalaxil por processos oxidativos avançados. In: V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2006, Porto Alegre. V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Porto Alegre: ABES, 2006. p. 1-8. (*Trabalho completo – Pôster*).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)