

Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco - ITEP
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental
Mestrado Profissional em Tecnologia Ambiental

Ocorrência de pesticidas em ...
2015 TS-PP-2014.00020



CPATSA-54671-1

Almir Costa Amorim Junior

**OCORRÊNCIA DE PESTICIDAS EM
AFLUENTES ORIUNDOS DA PRODUÇÃO DE UVA:
tratamento por fotólise e avaliação da toxicidade**

**Recife - PE
2014**

014.00020



ASSOCIAÇÃO INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL
MESTRADO PROFISSIONAL EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

ALMIR COSTA AMORIM JUNIOR

OCORRÊNCIA DE PESTICIDAS EM EFLUENTES ORIUNDOS DA PRODUÇÃO DE
UVA: TRATAMENTO POR FOTÓLISE E AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE



RECIFE-PE

2014

ALMIR COSTA AMORIM JUNIOR



OCORRÊNCIA DE PESTICIDAS EM EFLUENTES ORIUNDOS DA PRODUÇÃO DE UVA: TRATAMENTO POR FOTÓLISE E AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental, Mestrado Profissional em Tecnologia Ambiental, da Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco, como um dos requisitos para obtenção do título de mestre, sob orientação do Prof. Dr. Éden Cavalcanti de Albuquerque Junior e Co-orientação da Dra. Paula Tereza Souza e Silva.

Área de Concentração: Tecnologia Ambiental

Linha de Pesquisa: Contaminação e Degradação Ambiental

RECIFE-PE

2014

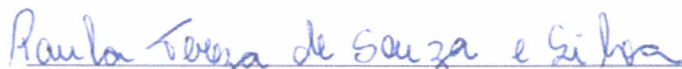
ALMIR COSTA AMORIM JUNIOR

OCORRÊNCIA DE PESTICIDA EM EFLUENTES ORIUNDOS DA PRODUÇÃO DE UVA: TRATAMENTO POR FOTÓLISE E AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE.

Dissertação apresentada e aprovada em 29 de agosto de 2014 para obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental do Programa de Pós-Graduação da Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP/OS.



Prof. Dr. Eden Cavalcanti de Albuquerque Junior
(Orientador – Mestrado Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP/OS)



Profa. Dra. Paula Tereza Souza e Silva
(Co-orientadora – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA)



Profa. Dra. Rita de Cássia Rodrigues da Silva
(Membro Titular – Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF)



Profa. Dra. Elizabeth Amaral Pastich Gonçalves
(Membro Titular – Mestrado Profissional em Tecnologia Ambiental – ITEP)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Almir Costa Amorim e Lilian de Carvalho Carmo Amorim, pela compreensão, pelo apoio, pelo carinho e pelo aprendizado partilhado ao longo de minha vida.

À minha esposa Tânia Bené pelo apoio ao longo desta jornada e aos meus filhos João Victor e Maria Fernanda, minha fonte de energia, pela pouca paciência, mas um dia entenderão porque papai demorava tanto usando o computador.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – Sertão Pernambucano e ao Departamento de Ensino - Campus Zona Rural, pelo apoio e pela oportunidade de realização deste mestrado.

Ao professor Dr. Éden Cavalcanti de Albuquerque Junior e a Dra. Paula Tereza Souza e Silva, pela orientação e co-orientação ao longo deste trabalho.

Aos professores do Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental, pelas valiosas contribuições ao longo das aulas.

Aos amigos da turma e colegas do Instituto Federal, pelo conhecimento partilhado, amizade, orientações e apoio, em especial aos colegas professores Robson Mascarenhas e Fábio Freire.

Aos produtores de frutas do Vale do São Francisco, pela cooperação no fornecimento de materiais e informações contidas neste trabalho.

À Embrapa Semiárido pela disponibilização das instalações necessárias para este trabalho, e especialmente a Edna Santos de Barros e estagiários do laboratório agroambiental.

Finalmente, a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para que este trabalho fosse realizado.

RESUMO

A fruticultura irrigada apresenta-se como uma grande alternativa para sustentabilidade econômica da região semiárida do nordeste. O Polo Juazeiro-BA e Petrolina-PE tem se destacado pelo crescimento e desenvolvimento da produção agrícola irrigada. Entretanto, o uso de agrotóxicos, que é fundamental no combate às pragas e doenças, traz uma preocupação aos produtores, consumidores e ao meio ambiente. As sobras de caldas de pulverizações e a água da lavagem de materiais e equipamentos geram efluentes contaminados com agrotóxicos que são lançados no meio ambiente, contaminando o solo e as águas superficiais e subterrâneas. O objetivo deste estudo foi caracterizar estes efluentes para propor o tratamento mais adequado, e avaliar o efeito da fotólise na degradação dos agrotóxicos. No capítulo 1, foi realizada uma investigação nos efluentes reais a fim de caracterizá-los com relação aos parâmetros físico-químicos, identificar e determinar os agrotóxicos, e avaliar os efeitos tóxicos através de testes de toxicidade com *Artemia salina*. Os resultados da caracterização físico-química indicaram o tratamento biológico como o mais adequado, pois a maioria dos efluentes obtiveram valores $< 3,5$ para a relação DQO/DBO₅. Foram encontrados 60 princípios ativos em 9 efluentes analisados, com maior frequência para fungicidas e inseticidas. Todos os efluentes apresentaram toxicidade ao organismo *Artemia salina*. No capítulo 2, foi avaliado o efeito da fotólise da degradação dos pesticidas tebuconazol e imidacloprido, e realizado testes de toxicidade. Os resultados mostraram que o imidacloprido sofreu degradação de até 99% da concentração inicial, já a degradação do tebuconazol pode ser negligenciada por não ter redução significativa da concentração. Os resultados também indicaram que a ação da fotólise reduziu o Carbono Orgânico Total das amostras dos efluentes. Os testes de toxicidade indicaram que os efluentes contaminados com imidacloprido e tebuconazol são tóxicos às *Artemias*, entretanto, a ação da fotólise reduziu a concentração efetiva (CE₅₀). Este estudo mostrou o potencial contaminante destes efluentes, sendo preciso mais investigações sobre os demais agrotóxicos, para que sejam realizados os tratamentos que evitem maiores problemas ao meio ambiente.

Palavras-chave: agrotóxico, meio ambiente, degradação, tratamento, *Artemia*

ABSTRACT

The irrigated fruit presents itself as a great alternative for economic sustainability of semi-arid northeastern region. The pole Juazeiro-BA and Petrolina-PE has been highlighted by the growth and development of irrigated agricultural production. However, the use of pesticides, which is fundamental in combating pests and diseases, brings a concern to producers, consumers and environmentalists. Wastewater generated by the washing of agricultural equipments and disposal of unused pesticides in application generate effluents contaminated with pesticides that are released into the environment, contaminating soil, surface and groundwater. The aim of this study was to characterize these effluents to propose the most appropriate treatment, and evaluate the effect of photolysis in the degradation of pesticides. In Chapter 1, an investigation was carried out on real effluents in order to characterize them with respect to physical and chemical parameters, identify and determine the pesticides, and to evaluate the toxic effects through toxicity tests with *Artemia salina*. The results of physicochemical characterization indicated biological treatment as the most appropriate. 60 active ingredients were found in 9 effluents analyzed, with greater frequency for fungicides and insecticides. All effluents were toxic to the organism *Artemia salina*. In chapter 2, the effect of photolysis in the degradation of the pesticide imidacloprid and tebuconazole was evaluated and performed toxicity tests. The results showed that imidacloprid has degraded to 99% of the initial concentration and degradation of tebuconazole can be neglected. The results also indicated that the action of photolysis reduced the Total Organic Carbon samples of effluents. Toxicity tests indicated that the effluents contaminated with imidacloprid and tebuconazole are toxic to *Artemia*, meanwhile action photolysis reduced the effective concentration (EC_{50}). This study showed the potential contaminant of these effluents, which need more research on the most appropriate treatments that may prevent further problems to the environment.

Keywords: pesticides, environment, degradation, treatment, *Artemia*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tanque de Evaporação.....	50
Figura 2 – Coleta de Efluentes.....	50
Figura 3 – Amostras dos efluentes.....	53
Figura 4 – Eclosão das <i>Artemias</i>	53
Figura 5 - <i>Artemias</i> em concentrações diferentes dos efluentes.....	53
Figura 6 – Contagem das <i>Artemias</i>	53
Figura 7 – Resultado da análise de componentes principais. Características físico-químicas dos efluentes.....	55
Figura 8 – Distribuição dos agrotóxicos por modo de ação.....	59
Figura 9 – Distribuição das classes toxicológicas por princípio ativo.....	61
Figura 10 – Distribuição dos agrotóxicos por soma das concentrações.....	62
Figura 11 – Distribuição dos princípios ativos por classe ambiental.....	63
Figura 12 – Estrutura química do tebuconazol e imidacloprido	72
Figura 13 – Esquema da disposição dos reatores.....	75
Figura 14 – Disposição do experimento de fotólise.....	75
Figura 15 - Coleta das amostras dos efluentes contaminados com tebuconazol e imidacloprido.....	75
Figura 16 – Cromatograma do efluente inicial e final contaminado com tebuconazol	83
Figura 17 – Modelagem estatística referente à degradação do ativo Imidacloprido diluído em calda para pulverização (efluente 1) e exposto à luz solar. Concentração em mg.L ⁻¹	84
Figura 18 – Modelagem estatística referente à degradação do ativo Imidacloprido diluído em calda para pulverização (efluente 1) e exposto à luz solar. Concentração em mg.L ⁻¹	85
Figura 19 – Cinética de primeira ordem para degradação do efluente 1 do experimento com Imidacloprido.....	87

Figura 20 – Cinética de primeira ordem para degradação do efluente 2 do experimento com Imidacloprido.....	87
Figura 21 – Radiação Solar Global média para o experimento com Tebuconazol.....	89
Figura 22 – Radiação Solar Global média para o experimento com Imidacloprido.....	90
Figura 23 – Temperatura média do ar para o experimento com Tebuconazol.....	90
Figura 24 – Temperatura média do ar para o experimento com Imidacloprido.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Coordenadas das fazendas.....	50
Tabela 2. Caracterização físico-química dos efluentes coletados nas 9 fazendas produtoras de uva de mesa.....	55
Tabela 3 - Frequência de detecção, média e máxima concentrações dos agrotóxicos nos efluentes.....	59
Tabela 4 – Concentrações dos efluentes por modo de ação ($\mu\text{g.l}^{-1}$).....	60
Tabela 5 – Ordem decrescente de toxicidade dos efluentes para <i>A. salina</i> e diferença significativa relativa deste efeito ($p>0,05$).....	65
Tabela 6. Propriedades físico-químicas do tebuconazol e imidacloprido.....	74
Tabela 7 - Parâmetros Cromatográficos utilizados na determinação do tebuconazol.....	78
Tabela 8 - Parâmetros Cromatográficos utilizados na determinação do imidacloprido.....	78
Tabela 9 – Análise físico-química dos efluentes contaminados com tebuconazol.....	80
Tabela 10 – Análise físico-química dos efluentes 1 e 2 contaminados com imidacloprido	81
Tabela 11 - Análise Descritiva das concentrações de Tebuconazol diluído em calda de aplicação (efluente 1) e exposto à luz solar.....	82
Tabela 12. Análise Descritiva das concentrações de Tebuconazol diluído em calda de lavagem (efluente 2) e exposto à luz solar.....	83
Tabela 13: Percentagem de degradação dos efluentes contaminados com imidacloprido após 156 horas de exposição à radiação solar.....	86
Tabela 14 – Taxas da cinética de primeira ordem (k) e tempos de meia vida ($t_{1/2}$) dos efluentes 1 e 2 de imidacloprido.....	89
Tabela 15 – Carbono Orgânico Total (COT) nos efluentes 1 e 2 contaminados com tebuconazol.....	89
Tabela 16 – Carbono Orgânico Total (COT) nos efluentes 1 e 2 de imidacloprido.....	90
Tabela 17 – Comparação entre a degradação e a mineralização do Carbono Orgânico Total (COT) nos efluentes 1 e 2 de imidacloprido.....	90
Tabela 18 – Toxicidade dos efluentes contaminados com Tebuconazol para <i>A. salina</i>	93
Tabela 19 – Toxicidade dos efluentes contaminados com Imidacloprido para <i>A. salina</i>	94

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACP	Análise de Componentes Principais
ADAGRO	Agência de Defesa e Fiscalização Agropecuária de Pernambuco
AGROFIT	Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários
ANDEF	Associação Nacional de Defesa Vegetal
APHA	American Public Health Association
CEPEA	Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada
CE ₅₀	Concentração Efetiva Média 50%
cm	Centímetro
CODEVASF	Companhia de Desenvolvimento do Vale do São Francisco e Parnaíba
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio em 5 dias
DL ₅₀	Dose Letal
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DT ₅₀	Meia-vida
EC	European Community
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
g	Gramma
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ITEP/OS	Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Kg	quilograma
LC	Cromatografia Líquida
MS	Ministério da Saúde
MS	Espectrometria de Massa
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
mg. l ⁻¹	Miligrama por litro
ml	Mililitro
nm	Nanômetro
OMS	Organização Mundial de Saúde
ppm	Partes por milhão
US EPA	Agência de Proteção Ambiental Americana
UV	Ultravioleta
v/v	Volume por volume
W	Watts
µg.l ⁻¹	Micrograma por litro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 OBJETIVO GERAL	13
1.1 Objetivos Específicos	13
1.2 REVISÃO DE LITERATURA	14
1.2.1 Cultura da Uva no Vale do São Francisco	14
1.2.2 Agrotóxicos	15
1.2.2.1 Agrotóxicos e meio ambiente	16
1.2.2.2 Aspectos Legais	18
1.2.2.3 Abordagem sobre Aplicação de Agrotóxicos	20
1.2.2.4 Destinação e Tratamento dos Efluentes Contaminados com Agrotóxicos	21
1.2.3 Fotólise	22
1.2.4 Imidacloprido e Tebuconazol	23
REFERÊNCIAS	
2 Capítulo 1 - Ocorrência de pesticidas em efluentes oriundos da produção de uva e avaliação de toxicidade	35
2.1 Introdução	36
2.2 Metodologia	38
2.2.1 – Local de estudo	38
2.2.2 – Caracterização físico-química de efluentes reais contaminados com agrotóxicos	39
2.2.2.1 – Coleta de efluentes reais	39
2.2.2.2 – Caracterização físico-química	40
2.2.2.3 – Identificação e determinação dos agrotóxicos	40
2.2.2.4 – Testes de toxicidade dos efluentes	42
2.3 – Resultados e discussão	43
2.3.1 – Caracterização físico-química dos efluentes	43
2.3.2 – Caracterização dos efluentes em relação aos agrotóxicos	46
2.3.3 – Avaliação da toxicidade do efluente real	52
2.4 – Conclusões	54
Referências	
3 Capítulo 2 - Estudo da fotodegradação de imidacloprido e tebuconazol por	59

radiação solar e avaliação da toxicidade

3.1 - Introdução	60
3.2 - Metodologia	64
3.2.1 - Materiais	64
3.2.2 – Experimento fotólise	64
3.2.3 – Caracterização físico-química	66
3.2.4 – Determinação do Tebuconazol	66
3.2.5 – Determinação do Imidacloprido	67
3.2.6 – Parâmetros meteorológicos	68
3.2.7 – Teste de toxicidade	68
3.3 – Resultados e Discussão	69
3.3.1 – Análise físico-química	69
3.3.1.1 – Análise físico-química do efluente de tebuconazol	69
3.3.1.2 – Análise físico-química do efluente de imidacloprido	70
3.3.2 – Degradação dos agrotóxicos por fotólise solar	71
3.3.2.1 – Degradação do tebuconazol	71
3.3.2.2 – Cromatografia do tebuconazol	72
3.3.2.3 – Degradação do imidacloprido	73
3.3.2.4 – Cromatografia do imidacloprido	76
3.3.2.5 – Cinética da degradação do imidacloprido	77
3.3.2.6 – Análise do carbono orgânico total (COT)	78
3.3.3 – Dados meteorológicos	79
3.3.4 – Teste de toxicidade	82
3.3.4.1 – Toxicidade do Tebuconazol	82
3.3.4.2 – Toxicidade do Imidacloprido	83
3.4 – Conclusão	83
Referências	
4 Conclusões Gerais	90

1 INTRODUÇÃO

O Vale do São Francisco tem uma área de 619.543,94 km² abrangendo parcialmente os territórios de Minas Gerais, Bahia, Pernambuco, Sergipe, Alagoas, Goiás e Distrito Federal. A área pernambucana no Vale do São Francisco corresponde a 69.158,66 km², o que representa 70,3% da área do Estado e 11,16% da área total do Vale, estando incluídos 69 municípios com uma população de 1.966.099 habitantes. Esta área está totalmente incluída no Polígono das Secas e no Semiárido (COMPANHIA DE DESENVOLVIMENTO DO VALE DO SÃO FRANCISCO, 2013).

As características da região semiárida impõem sérias restrições climáticas ao desenvolvimento da sua agropecuária, ampliando dramaticamente o risco tecnológico desta atividade. Neste contexto, a agricultura irrigada, sobretudo quando interpretada sob a perspectiva do agronegócio, apresenta-se como uma alternativa para a sustentabilidade econômica da região semiárida do Nordeste, ao oferecer várias opções de produção agrícola, entre elas a geração de empregos estáveis e a melhoria da qualidade de vida do homem.

Situado no semiárido nordestino, no Submédio São Francisco, o Polo Petrolina/Juazeiro tem apresentado acelerado crescimento da produção agrícola irrigada. A transformação do meio em que vive o homem iniciou-se nos anos 70 e acelerou-se nos anos de 1980, com base na ação do Governo Federal, via CODEVASF (Companhia de Desenvolvimento do Vale do São Francisco), com a intensificação dos projetos de irrigação. Atualmente, o polo de irrigação mais desenvolvido do Vale está situado em torno das cidades de Juazeiro (BA) e Petrolina (PE), onde se encontra o Perímetro de Irrigação Senador Nilo Coelho com uma área irrigável de 22.946,68 hectares plenamente ocupado, distribuída em 2.209 lotes de pequenos irrigantes em 16.860,87 ha, e 85 lotes de empresas em 6.085,81 ha. Tendo como principais culturas a manga, uva, banana, goiaba, coco e acerola (DISTRITO DE IRRIGAÇÃO NILO COELHO, 2013).

A região do Vale do São Francisco consagrou-se como Polo produtor e exportador de uvas de mesa de alta qualidade, a partir do cultivo da uva “Ítália”, com elevado padrão tecnológico. Atualmente os viticultores do Vale diversificaram a produção com a introdução de novas variedades, incluindo uvas sem sementes, a fim de evitar a saturação de mercado e atender as exigências do mercado externo (LEILSON *et al.*, 2002).

O uso de agrotóxicos é fundamental no tratamento fitossanitário dessa cultura, visando combater as doenças e pragas que inviabilizam a sua produção, principalmente nos períodos

chuvosos do ano quando a umidade cria condições propícias para o desenvolvimento de fungos e bactérias. O uso correto e seguro dos agrotóxicos é regulamentado pela Lei federal no 7.802, de 11 de julho de 1989 e pelo Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002 que dispõe entre outros assuntos sobre a utilização e o destino final dos resíduos e embalagens. Com relação ao destino de sobras de agrotóxicos, o artigo 52 do decreto diz que as sobras de agrotóxicos e afins deverão atender às recomendações técnicas apresentadas na bula ou folheto complementar (SOUZA; PALLADINI, 2005).

Nas normas para aplicação de agrotóxicos apresentadas por Souza e Palladini (2005) no item *“Destino de resíduos de embalagens”* é recomendado que o *“volume de calda que sobrar no tanque do pulverizador seja diluído em água e aplicado nas bordaduras da área tratada ou nos carregadores”*. Tomando como exemplo a bula do herbicida Glifosato, a orientação é que sejam aplicadas somente as doses recomendadas e que as embalagens e restos do produto sejam descartados corretamente (AGROFIT, 2013). Considerando-se que nestes instrumentos não há uma orientação detalhada de como fazer este descarte, e que a aplicação de sobras de caldas nas bordaduras ou carregadores possam causar desperdício de produto, fitotoxicidade às plantas pelo excesso de produto e impacto ao meio ambiente, os produtores ficam diante de um problema sobre o que fazer com as sobras.

No Brasil, o descarte de efluentes contaminados com as sobras de caldas de agrotóxicos se resume a dois problemas: a concentração de resíduos em relação ao local das atividades com o uso desses produtos (origem pontual) e o impedimento legal da mistura destas sobras de agrotóxicos com outras substâncias sem o manejo apropriado. Essa sobra de agrotóxico pode ser classificada como resíduo perigoso, saindo do âmbito da Lei dos agrotóxicos para a Lei de crimes ambientais, que rege este assunto de acordo com a natureza do composto resultante das sobras (GEBLER, 2011).

Ainda segundo Gebler (2011), no Brasil existem lacunas sobre a metodologia no trato com esses resíduos de agrotóxicos e há pouca preocupação sobre os reais efeitos da contaminação pontual provocada por estes produtos.

As orientações sobre o manejo de agrotóxicos contidas em manuais de orientação, legislação e bulas dos produtos abordam vários aspectos sobre seu uso, entretanto deixam uma lacuna sobre a destinação das sobras de caldas e de águas de lavagem contaminadas com agrotóxicos.

De acordo com Hattab (2012), os métodos de tratamento de sobras de caldas mais utilizados atualmente são o térmico, o químico, o físico e o biológico. O térmico consiste na combustão controlada do produto, dentre eles está a incineração. O método químico é realizado com o uso de reagentes oxidativos, redutivos, hidrolítico ou catalítico, entre eles estão o reagente de Fenton que consiste de Peroxido de Hidrogênio (H_2O_2) e sais de ferro a baixo pH e a hidrólise. O método físico realiza a remoção dos produtos químicos pela adsorção e sedimentação. Adsorventes Inorgânicos (ex.: Argila) podem adsorver os pesticidas. Os adsorventes orgânicos (ex.: casca de arroz, bagaço de cana.) também podem ser usados para remover os pesticidas através da adsorção. O método biológico consiste no uso de microorganismo para degradar os produtos químicos, dentre eles estão a compostagem e a bioremediação.

Segundo Miyamoto (1996), o meio ambiente pode degradar os produtos químicos de várias maneiras através de ações bióticas e abióticas. A hidrólise e a fotólise são os principais fatores de degradação abiótica. Porém a hidrólise não é muito eficiente quando a água está com um pH entre 5 e 9. Calamari e Barg (1993 FAO, 1996), também citam a fotólise, hidrólise, biodegradação e oxidação como processos de degradação de agrotóxicos. Cardeal (2011) cita que os agrotóxicos não são biodegradáveis no meio ambiente, e estão sujeitos a processos de degradação química como fotólise, hidrólise e oxidação.

De acordo com Malato (1999) a fotólise é um dos principais processos de transformação que afetam o destino dos agrotóxicos no ambiente aquático. A fotólise solar desempenha um importante papel na degradação de agrotóxicos e outros contaminantes na água.

Neste contexto, o descarte de efluentes contaminados com agrotóxicos pode causar sérios problemas de contaminação ao meio ambiente. A falta de orientação e informações precisas sobre esta prática faz com que alguns produtores descartem de forma indiscriminada as sobras das caldas de produtos utilizados em pulverizações. Diante desta problemática, é importante que se faça uma investigação a fim de avaliar o uso de tanques de evaporação que estão sendo adotados pelos produtores de uvas na região do Vale do São Francisco, mais precisamente, nos projetos de irrigação do município de Petrolina PE.

A escolha da cultura da uva é devido ao fato desta ser uma das frutas mais cultivadas na região e a produção ser destinada ao mercado nacional e para o mercado de exportação,

onde as exigências por cuidado com o meio ambiente são maiores que o mercado local, e tendo em vista, em alguns casos, a obrigatoriedade de certificação do processo de produção.

Portanto, é necessário que se desenvolva trabalhos no sentido de contribuir com informações que possam auxiliar os produtores a atender às exigências dos mercados consumidores e proteger o meio ambiente evitando uma possível contaminação.

Para contribuir com estudos que possam vir a solucionar ou amenizar o possível impacto ao meio ambiente causado pelo descarte de efluentes oriundos das sobras de caldas de pulverização e pelas águas de lavagem contaminadas com pesticidas, é necessário um estudo que investigue o uso de tanques de evaporação que estão sendo adotados pelos produtores para fins deste descarte. Tendo em vista a escassa constatação de informações sobre esse assunto, este trabalho visa estudar a ocorrência dos agrotóxicos e avaliar o processo de fotólise na degradação dos agrotóxicos imidacloprido e tebuconazol, oriundos de tanques de evaporação adotados pelos produtores de frutas do Perímetro Irrigado Senador Nilo Coelho em Petrolina/PE.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a ocorrência de pesticidas e o processo de fotólise em efluentes contaminados com agrotóxicos usados nas pulverizações da cultura da uva.

1.1.2 Objetivos específicos

- Identificar e caracterizar os principais princípios ativos utilizados na pulverização da cultura da uva;
- Caracterizar o efluente gerado do resto de caldas de pulverização de agrotóxicos em relação aos seguintes parâmetros físicos e químicos: pH, Temperatura, condutividade elétrica, DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio), COT (Carbono Orgânico Total), Turbidez e agrotóxicos;
- Caracterizar o efluente sintético em relação aos parâmetros físicos e químicos: pH, Temperatura, condutividade elétrica, DBO, DQO, COT, Turbidez e agrotóxicos;
- Avaliar a cinética de fotodegradação de agrotóxicos de um efluente sintético empregando a luz solar.
- Avaliar a toxicidade dos efluentes gerados do resto de calda de pulverização, e do efluente sintético antes e após fotólise;

1.2 REVISÃO DE LITERATURA

1.2.1 CULTURA DA UVA NO VALE DO SÃO FRANCISCO

O cultivo de uva no semiárido do Brasil concentra-se principalmente na região do Submédio do Vale do São Francisco, localizada nos sertões pernambucano e baiano. A potencialidade dos recursos naturais e os investimentos públicos e privados nos projetos de irrigação são fatores que favorecem a expansão ano após ano. Segundo Soares e Leão (2009), foi a partir da década de 1980 que esta região firmou-se como uma nova fronteira para expansão do cultivo de uva no mundo, sob condições irrigadas no trópico semiárido.

De acordo com os dados do MAPA (2013), esta região responde por 95% das exportações nacionais de uvas finas de mesa. Deve-se levar em consideração que estes mercados impõem um alto padrão de qualidade dos alimentos, principalmente devido à preocupação dos consumidores com relação ao local de produção e os aspectos ambientais e sociais. A área de uva plantada atualmente na região é 11.500 hectares (CEPEA, 2012).

As variedades mais cultivadas são de uvas finas para mesa com e sem sementes (Itália, Benitaka, Red Globe, Sugraone, Thompson e Crimson). A produção exige a aplicação de tecnologias, qualificação da mão-de-obra e serviços especializados, desde o processo produtivo, até às atividades pós-colheita. A capacidade de se adequar a esse processo de produção é fundamental para alcançar um lugar privilegiado nos mercados, pois é um fator diferencial na concorrência, controle e certificação dos processos produtivos. São estas exigências que arbitram a inclusão ou exclusão dos produtores de uvas de mesa nesta região.

As condições edafoclimáticas da região favorecem a adaptação e um comportamento fisiológico diferenciado de diversas variedades. Por conseguinte, os processos fisiológicos são acelerados, podendo a produção de mudas por propagação vegetativa ser feita em até 60 dias, e a primeira produção pode ser obtida um ano após o transplante das mudas. Nesta região, o ciclo produtivo da videira pode variar de 90 a 130 dias, podendo-se obter de uma a duas safras e meia por ano. Assim sendo, as uvas destinadas ao consumo in natura e a produção de vinhos e suco, podem ser produzidas durante todo o ano, atingindo produtividades superiores a 30 toneladas por hectare por ano (SOARES; LEÃO, 2009).

1.2.2 AGROTÓXICOS

São considerados agrotóxicos os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, e também substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

Estes produtos são amplamente utilizados na agricultura para controlar diversos tipos de pragas e doenças. O uso dos agrotóxicos tem sido muito importante no crescimento e desenvolvimento das plantações, contribuindo para o aumento na produção de alimentos, e consequentemente, na geração de renda e empregos. Tendo em vista o constante aumento da população mundial, como também o aumento da demanda por alimentos, a tendência é que a utilização de agrotóxicos cresça a cada ano. Porém a utilização destes produtos pode trazer consequências negativas ao meio ambiente, principalmente pela falta de tecnologias e procedimentos precisos de aplicação de agrotóxicos (HATTAB, 2012).

Com relação à origem, os agrotóxicos são divididos em dois grupos: os orgânicos e os inorgânicos. Os orgânicos formam dois subgrupos: os sintéticos e os naturais. Os sintéticos são os mais utilizados no mercado, reúnem milhares de marcas comerciais registradas no Ministério da Agricultura, os principais são os clorados, fosforados, carbamatos, pseudocarbamatos, piretróides, dinítricos, trazinas etc. Os orgânicos naturais são os óleos (mineral, vegetal e animal), derivados botânicos, antibióticos, microbianos etc. Os inorgânicos são os compostos à base de selênio, boro, flúor, arsênio, cobre e fósforo (CASTRO, 1999).

De acordo com Larini (1999), os agrotóxicos podem ser classificados de diferentes formas, quanto à sua classe de uso, quanto ao grupo químico a que pertencem e quanto à toxicidade aguda. Por exemplo: classe de uso – inseticidas / grupo químico – organofosforados, carbamatos, piretróides, organoclorados; classe de uso – herbicidas / grupo químico – bipiridílicos, fenoxiácidos, glifosato, dinitrofenóis; classe de uso – fungicidas / grupo químico – ditiocarbamatos, fenóis e ésteres, fenólicos, derivados ftalimídicos, derivados de metais e imidazólicos.

Quanto à toxicidade os agrotóxicos são mais tóxicos ou menos tóxicos ao homem, variando de acordo com um estudo de avaliação toxicológica. A Organização Mundial da

Saúde (OMS) e o Ministério da Saúde (MS) classificam estes produtos em classes de acordo com o nível de intoxicação, baseando-se na DL_{50} em ratos, oral e dérmica, por mg/kg de peso, das formulações líquidas e sólidas. Por determinação legal, todos os produtos devem apresentar nos rótulos uma indicação de sua classe toxicológica. (OMS, 2013; MS, 2013). DE acordo com a Portaria Interministerial MA/MS nº 220, de 14 de março de 1979, os produtos são classificados da seguinte forma: Classe I – produto altamente tóxico, targeta na cor vermelha; Classe II – produto medianamente tóxico, targeta na cor amarela; Classe III – produto pouco tóxico, targeta na cor azul e Classe IV – produto praticamente não tóxico, targeta na cor verde.

Com relação à classificação ambiental, o Ministério do Meio Ambiente, através do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), avalia e classifica o potencial de periculosidade ambiental dos agrotóxicos baseando-se em estudos físico-químicos, toxicológicos e ecotoxicológicos. Dentre eles estão estudos sobre mobilidade e persistência em solos, fotólise, hidrólise, testes de toxicidade aguda e crônica desenvolvidos com diferentes organismos não alvos (microrganismos, minhoca, algas, peixes, abelhas, aves e mamíferos).

De acordo com esses estudos, os agrotóxicos são classificados em classes que variam de I a IV: produtos impeditivos de obtenção de registro, produtos altamente perigosos ao meio ambiente (Classe I); produtos muito perigosos ao meio ambiente (Classe II); produtos perigosos ao meio ambiente (Classe III); e produtos pouco perigosos ao meio ambiente (Classe IV) (PERES, 2003).

1.2.2.1 Agrotóxicos e Meio Ambiente

Atualmente tem-se verificado um significativo aumento na quantidade de contaminantes que são liberados no ambiente, destacando-se os agrotóxicos como um dos mais utilizados e mais nocivos. Os agrotóxicos são utilizados para o controle de doenças, pragas e plantas invasoras, e apesar de sua eficiência, seus efeitos no ecossistema e na saúde humana são preocupantes (LIMA, 2010).

O uso contínuo de agrotóxicos pode causar impacto ao meio ambiente, levando a desequilíbrios biológicos e ecológicos, como a contaminação dos lençóis freáticos e do solo, podendo causar desertificação. O destino dessas substâncias no meio ambiente tem sido motivo de grande preocupação de grupos de ambientalistas, de órgãos governamentais e da

população em geral. Segundo Barbosa (2004), uma parte dos agrotóxicos aplicados no solo pode ir para atmosfera por meio do processo de volatilização. Entretanto, ocorrerá o retorno destes produtos para o solo ou para o meio aquático durante as chuvas. Podendo, com isso, causar danos ao meio ambiente, afetando a flora e a fauna em áreas onde originalmente não foram aplicados.

Quando esses produtos atingem o solo podem ser degradados ou transportados para outros locais, provocando a contaminação de rios, lagos e outras fontes de água subterrânea. A taxa de degradação e mobilidade dos agrotóxicos no solo dependerá de suas propriedades físico-químicas, como solubilidade em água e polaridade, e da sua composição química. As diferenças nas propriedades dos solos interferem nos tempos de degradação destas substâncias (BARBOSA, 2004).

Para estimar os riscos da descarga dos efluentes contaminados com agrotóxicos no meio aquático, testes de toxicidade podem ser realizados para avaliar ou prever os efeitos das substâncias tóxicas nos sistemas biológicos e para avaliar a toxicidade relativa das substâncias. Eles podem ser realizados no campo, em laboratórios ou no computador, mas em laboratórios pode-se obter um maior nível de controle (FORBES e FORBES, 1994).

Diversas espécies de invertebrados são usadas nos métodos de estudos de toxicidade. Encontram-se na literatura várias informações relacionadas ao uso de diversas espécies do gênero *Artemia* em diferentes áreas científicas, tais como Ecologia, Fisiologia, Ecotoxicologia, Aquicultura e Genética (NUNES, 2006). A *Artemia salina*, também conhecida como *Brine shrimp*, é um pequeno crustáceo que tem sido muito usado em testes de toxicidade de curto prazo por ser fácil de cultivar, necessitar de curto tempo para produzir e ter boa disponibilidade comercial dos ovos.

Os ensaios com *Artemia* são considerados como as mais úteis ferramentas de avaliação de toxicidade de diversas substâncias (LUNA, 2005). Vários estudos relatados na literatura utilizaram bioensaios com *Artemia salina*. Entre eles estão: Análise da toxicidade de substâncias tóxicas em ambientes marinhos (VANHAECKE, 1981), Análise da toxicidade de extratos medicinais (MEYER, 1992; NASCIMENTO, 2008), Análise da toxicidade de resíduo de pesticida (MICHAEL, 1956; TARPLEY, 1958; GROSCHE, 1967); Busca de um bom indicador de contaminação no meio aquático (BUSTOS; VARGAS, 2010). Segundo Costa *et al.* (2008), o uso de *Artemia salina* para avaliar a toxicidade de efluentes é muito

interessante porque geralmente os efluentes apresentam alta salinidade e, a alta condutividade é um fator crítico para espécies de água doce.

Outro problema ambiental é o uso indiscriminado de agrotóxicos que também pode gerar uma resistência das pragas a esses produtos, além de ter um papel determinante no aparecimento de novas pragas e no desequilíbrio da cadeia de presas e predadores. O desequilíbrio biológico, por sua vez, se deve ao fato de que os agrotóxicos são muito mais prejudiciais aos inimigos naturais do que às próprias pragas (BORGES FILHO, 2004).

Meio ambiente é definido como “o conjunto de condições, leis, influências e interações de ordem física, química e biológica, que permite, abriga e rege a vida em todas as suas formas” (BRASIL, 1981). O art. 225 da Constituição Federal informa que “todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”. De acordo com Gebler (2007) a proteção dos processos ecológicos essenciais, da fauna e da flora, e a obrigatoriedade de reparação dos danos causados ao meio ambiente, fato que afeta diretamente a gestão ambiental da atividade agropecuária. Baseado nestes motivos, uma sequência da legislação infraconstitucional é apresentada a seguir.

1.2.2.2 Aspectos Legais

A Lei Federal nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, define a Política Nacional do Ambiente como o conjunto de metas e instrumentos que visam reduzir os impactos negativos da ação antrópica sobre o meio ambiente. Interfere nas atividades dos agentes econômicos e influencia as demais políticas públicas, inclusive as políticas industriais e de comércio exterior. A política ambiental é necessária para induzir ou forçar os agentes econômicos a adotarem posturas e procedimentos menos agressivos ao meio ambiente, ou seja, reduzir a quantidade de poluentes lançados no ambiente e minimizar a depleção dos recursos naturais (LUSTOSA, 2003).

A Lei Federal nº 8.171, de 17 de janeiro de 1991, que dispõe sobre Política Agrícola, fixa os fundamentos, define os objetivos e as competências institucionais, prevê os recursos e estabelece as ações e instrumentos da política agrícola, relativamente às atividades agropecuárias, agroindustriais e de planejamento das atividades pesqueira e florestal no

Brasil. Em seu art. 19, do capítulo VI, que trata da Proteção ao Meio Ambiente e da Conservação dos Recursos Naturais, determina que o Poder Público deverá:

I - integrar, a nível de Governo Federal, os Estados, o Distrito Federal, os Territórios, os Municípios e as comunidades na preservação do meio ambiente e conservação dos recursos naturais;

II - disciplinar e fiscalizar o uso racional do solo, da água, da fauna e da flora;

VII - coordenar programas de estímulo e incentivo à preservação das nascentes dos cursos d'água e do meio ambiente, bem como o aproveitamento de dejetos animais para conversão em fertilizantes.

Parágrafo único. A fiscalização e o uso racional dos recursos naturais do meio ambiente é também de responsabilidade dos proprietários de direito, dos beneficiários da reforma agrária e dos ocupantes temporários dos imóveis rurais (BRASIL, 1991).

A Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989, dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Esta lei é regulamentada pelo Decreto Federal nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que dispõe entre outros assuntos do destino final de resíduos e embalagens (BRASIL, 2002).

No seu Art. 52, o Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, seção II, que trata da destinação final de sobras e de embalagens, informa que a destinação de embalagens vazias e de sobras de agrotóxicos e afins deverá atender às recomendações técnicas apresentadas na bula ou folheto complementar.

O governo de Pernambuco promulgou o Decreto nº 31.246, de 28 de dezembro de 2007, regulamentando a Lei nº 12.753, de 21 de janeiro de 2005, que dispõe, no âmbito do Estado de Pernambuco, sobre o comércio, o transporte, o armazenamento, o uso e aplicação, o destino final dos resíduos e embalagens vazias, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, bem como o monitoramento de seus resíduos em produtos vegetais. O Art. 2º do capítulo II que trata da competência, delega à Agência de Defesa e Fiscalização Agropecuária de Pernambuco – ADAGRO, Unidade Técnica da Secretaria de Agricultura e Reforma Agrária, as atividades relacionadas ao descarte e destino final de resíduos e embalagens vazias de agrotóxicos, seus componentes e afins. O capítulo VI que trata do uso, da aplicação e da destinação final de resíduos e embalagens vazias se

restringe a orientar o usuário a proceder de acordo com as recomendações contidas nas bulas dos produtos (PERNAMBUCO, 2007).

Outras leis e decretos como a Lei Federal nº 9.974/2000 que altera a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989 e o Decreto Federal nº 5.981/2006 que dá nova redação e inclui dispositivos ao Decreto no 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989 não acrescentaram nada em relação ao destino de resíduos de agrotóxicos (BRASIL, 2000; BRASIL, 2006).

Como exposto, as leis relacionadas aos agrotóxicos tratam de vários aspectos relacionados a esses produtos como pesquisa, produção, embalagens, comercialização, transporte, inspeção, fiscalização e outros, mas deixam a recomendação sobre o que fazer com as sobras de agrotóxicos a critério das bulas dos produtos, que também não orientam devidamente o usuário como proceder na destinação das sobras.

2.1.3 Abordagem sobre Aplicação de Agrotóxicos

A aplicação correta de agrotóxicos é fundamental para evitar a contaminação de pessoas e meio ambiente. De acordo com o Manual de Tecnologia de Aplicação da Associação Nacional de Defesa Vegetal (ANDEF) alguns cuidados são básicos na aplicação de produtos fitossanitários. Segundo MATUO (2001 ANDEF, 2004) “Tecnologia de Aplicação de Produtos Fitossanitários é o emprego de todos os conhecimentos científicos que proporcionem a correta colocação do produto biologicamente ativo no alvo, em quantidade necessária, de forma econômica, com o mínimo de contaminação de outras áreas”.

O uso de tecnologia envolve conhecimentos técnicos como a capacidade de diferenciar pulverização e aplicação, regulagem e calibração de pulverizadores, a interação entre o produto e o pulverizador, a importância da agitação da calda, o uso de filtros corretos, o volume de aplicação a ser utilizado, o tamanho das gotas, os tipos de bicos de pulverização e a influência das condições climáticas (ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL, 2004).

Outro conhecimento básico para uma aplicação correta é a escolha do equipamento de pulverização, a seleção de um equipamento de qualidade e adequado às condições da cultura proporciona o máximo de rendimento ao menor custo. Em relação aos cuidados com os pulverizadores o manual da ANDEF orienta o que fazer antes da utilização, como trabalhar com o pulverizador e o que fazer após usar o pulverizador. Nesta orientação é recomendado

“diluir a sobra de calda dez vezes e aplicar em bordaduras e carreadores”, e “enxaguar os equipamentos com bastante água limpa, descartando-a em local adequado e protegido” (ANDEF, 2004).

Além disso, o manual orienta sobre os cuidados com o meio ambiente, abordando a importância do controle da deriva, definida como o deslocamento da calda de produtos fitossanitários para fora do alvo desejado, as causas da deriva, a lavagem das embalagens vazias e os cuidados para não contaminar as águas. Um outro aspecto abordado é sobre a sobra de calda no tanque do pulverizador, para isso recomenda-se que a aplicação de um produto deve ser planejada de modo a evitar sobras e desperdícios e que o volume que sobrar no tanque seja diluído em água e aplicado nas bordaduras da área tratada ou nos carreadores.

1.3.5 – Destinação e Tratamento dos Efluentes Contaminados com Agrotóxicos

Said et al. (2013), realizaram estudo sobre o destino de efluentes contaminados com agrotóxicos na produção agrícola do norte de Oman. De acordo com as entrevistas realizadas com os responsáveis técnicos e os proprietários das fazendas, eles identificaram que 17,4% das fazendas utilizam as sobras em outras pulverizações, 23,9% despeja no solo, 41,3% mistura com o esterco, 52,6% sempre usa todo o produto e 0,5% usa em outras plantas não cultivadas.

Segundo Hattab (2012), atualmente os resíduos de agrotóxicos são descartados usando diferentes técnicas: 1) distribuição no solo de cultivo, 2) despejo em fossas feitas no solo, fossas plásticas, fossas de concreto ou no próprio solo, e em casos extremos, em córregos próximos ao local de lavagem dos equipamentos, 3) uso de leitos de evaporação e 4) aterros.

Na técnica de distribuição no solo de cultivo, o solo contaminado é escavado e espalhado em uma fina camada sobre um solo não contaminado, a fim de permitir que o processo natural, químico e biológico, transforme e degrade os contaminantes. Outra técnica é o uso de fossas, em uma delas usa-se uma fossa sem forro escavada no solo e os resíduos líquidos de pesticidas são despejados para evaporação. Nas fossas plásticas, uma fossa é escavada e forrada com um material plástico para evitar a lixiviação e o escoamento dos resíduos. A fossa de concreto é semelhante às outras citadas anteriormente, porém é construída com grossas paredes de concreto. Ambas as fossas devem ter uma cobertura para

evitar a entrada de água da chuva, entretanto devem permanecer abertas para evaporação da água.

Leitos de evaporação consistem de áreas forradas onde linhas de lixiviação abaixo da superfície do solo abastecem os leitos com resíduos dos agrotóxicos. Os resíduos sobem para a superfície dos leitos, são degradados pela ação fotoquímica, química e biológica, e são evaporados. Alguns leitos tem cal hidratada incorporada ao solo para ajudar na degradação de alguns agrotóxicos. Com relação aos aterros, são os locais que eliminam os resíduos por enterramento no solo, onde microrganismos são usados para alterar a composição dos elementos tóxicos.

Na região do Vale do São Francisco o método mais utilizado pelos produtores para descartes de efluentes contaminados com agrotóxicos são os tanques de concreto para evaporação. Junk e Richard (1984) testaram por 8 anos, a eficácia de um tanque de concreto de 30.000 litros com 50 kg de diferentes tipos de agrotóxicos e concluíram que este método foi de fato eficiente para o descarte desses efluentes com insignificante deriva para o ar e para águas de superfície.

Segundo Hall (1984), um teste de eficácia em um tanque aberto de concreto, onde foi analisada a decomposição de 45 agrotóxicos por 5 meses, concluiu que a biodegradação desses produtos foi um sucesso e o tanque não vazou nem poluiu o ar. Porém o sistema foi muito grande e complicado para a maioria dos produtores.

Um trabalho publicado pelo Instituto de Água e Solo da Sociedade Americana de Engenharia Agrícola consta de uma revisão de literatura que identificou várias técnicas de eliminação de resíduos de agrotóxicos, entre eles estão área de filtragem, envio para empresas de coleta de resíduos perigosos, evaporadores, filtros de carvão ativado, uso de sorventes biológicos, ozonização e/ou irradiação ultravioleta, fotólise, hidrólises, destruição de plasmas pelo uso de microondas, oxidação úmida, sistema ativado de tratamento de lama, filtros biológicos, compostagem, concentração e degradação em estágio único entre outros. (YODER, 2001).

1.3.5.1 – Fotólise

Fotólise é a radiação ultravioleta (UV) utilizada sem estar conjugada a outros processos (tais como O_3 , H_2O_2). Ela causa a destruição total ou parcial de uma molécula através da interação irreversível com a luz (BESSEGATO et al., 2012).

Segundo Peña et al. (2011), a fotodegradação pela luz solar é muito importante para determinar o destino dos agrotóxicos no campo e é uma das formas mais destrutivas para decomposição de compostos orgânicos. O estudo realizado com os agrotóxicos thiametoxam e thiacloprid, concluiu que a degradação na luz solar é um mecanismo poderoso para ajudar na decomposição natural de águas residuais contaminadas com pesticidas.

Um estudo conduzido por Reinert e Rogers (1987), demonstrou que o herbicida Diquat, sob a exposição de cinco semanas de luz solar, teve uma meia vida de 11,2 dias. Isso demonstra que a fotólise pode ser importante na degradação do herbicida.

Segundo Honeycutt (1988), uma aplicação de fotólise para descontaminação de agrotóxicos, foi realizada com o herbicida 2, 3, 7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TDCC) que atingiu a meia vida ($T_{1/2}$) em 6 horas. Mas até aquela data a fotólise não havia sido usada para descontaminar derramamentos ou águas de lavagem contaminadas com agrotóxicos.

Outro trabalho foi realizado por Durand et al. (1991), avaliando a degradação dos herbicidas atrazina e diuron e do inseticida fenitrothion em duas águas contaminadas artificialmente (água destilada e água do mar). Foi observado subproduto da degradação para os dois herbicidas (hidroxiatrazina e monuron) e para o inseticida a fotodegradação foi lenta. O diuron foi o pesticida melhor degradado, alcançando aproximadamente 90% de degradação em 200 minutos na água do mar e destilada. Muitos dos processos de degradação podem gerar subprodutos que torna bastante importante investiga-los.

1.3.6 Imidacloprido e Tebuconazol

O cultivo de uva no Brasil utiliza vários princípios ativos de acordo com as grades de agrotóxicos fornecidas pelo Ministério da Agricultura e pela Comunidade Europeia, neste caso para os produtores exportadores. Dentre os mais utilizados, o Imidacloprido e o Tebuconazol serão utilizados neste trabalho para o estudo do efeito da fotólise.

1.3.6.1 Imidacloprido

O Imidacloprido, 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-N-nitroimidazolidin-2-ylideneamine, pertencente ao grupo químico neonicotinóide, é um inseticida sistêmico amplamente utilizado na região do Vale do São Francisco contra pragas sugadoras, incluindo o tripses (*Selenothrips*

rubrocinctus e *Frankliniella* sp.) nas culturas da uva e manga, e o psílideo (*Trizoida* sp) na cultura da goiaba.

A ação do Imidacloprido nos insetos é como uma neurotoxina que interfere na ação dos receptores nicotínicos de acetilcolina dos insetos causando tremores, paralisia e morte. Há uma preocupação crescente com os efeitos nos insetos não alvo, principalmente abelhas, sendo necessário desenvolver métodos para analisar o resíduo do imidacloprido na água, plantas e solo (LAGALANTE, 2007).

O produto encontra-se na forma de grânulos dispersíveis em água, tendo sua classe toxicológica variando de I a IV, dependendo do produto comercial (AGROFIT, 2013). Sua fórmula bruta é $C_9H_{10}ClN_5O_2$, e as propriedades físico-químicas de solubilidade em água de 610 mg. l⁻¹, meia-vida no solo de 191 dias, sendo estável a hidrólise em pH 5,0 e meia-vida a fotólise em água de 0,2 dias (IUPAC, 2013).

Segundo Moza (1998), um estudo desenvolvido sobre o efeito da fotólise em uma solução aquosa com o inseticida Imidacloprido (2 ppm) concluiu que em 4 horas de irradiação, 90% desse produto se decompôs produzindo alguns metabólitos. A degradação de pesticidas por fotólise também foi estudada por Sanches (2010), para avaliar a eficiência da degradação dos agrotóxicos considerados poluentes pela European Water Framework Directive 2000/60/EC.

Trolli (2007) realizou um estudo de degradação de pesticidas presentes em efluentes dos sistemas de plantio de mudas de fumo na região do Vale do Rio Pardo, RS, Brasil. Para a degradação dos pesticidas selecionados (Metalaxil, Iprodione e Imidacloprido), foram utilizados processos oxidativos avançados (fotólise e fotoperoxidação). Para a técnica de degradação por fotólise foi utilizado um tempo de monitoramento de 10 horas e irradiação por lâmpadas de mercúrio de 80, 125 e 250 W. A degradação do pesticida Metalaxil obteve resultados, com as potências de 125 e 250 W, de concentração bem próxima a zero. A fotólise do Imidacloprido com lâmpada de 125 W obteve 92% de degradação. Os resultados da fotólise do pesticida Iprodione ocorreram de forma mais lenta. As concentrações utilizadas variaram de 1 a 10 ppm.

Um trabalho realizado por Schneider (2009) obteve resultados que mostraram uma alta fotodegradação dos pesticidas metalaxil, iprodione e imidacloprido presentes no efluente do sistema de flutuação usado na plantação de tabaco. A degradação máxima (>92%) do imidacloprido a 10 ppm foi observada após 6 horas usando somente fotólise. Outro estudo

realizado por Ding (2011), 95% de imidacloprido em solução a 2 mg. l⁻¹ foi degradado depois de 40 horas de fotólise, usando uma lâmpada de 450 W.

Thuyet (2011) realizou um estudo de fotodegradação de imidacloprido na concentração de 58,8 µg. l⁻¹ onde obteve uma degradação de 6,1 µg.l⁻¹ em 3 dias de exposição à luz solar, enquanto que no controle a concentração inicial foi para 54,4 µg.l⁻¹ durante o mesmo período. Após 24,2 horas o imidacloprido atingiu a meia-vida (DT₅₀).

1.3.6.2 Tebuconazol

O Tebuconazol, (RS)-1-p-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-(1H-1, 2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol, fórmula bruta C₁₆H₂₂ClN₃O, é um fungicida sistêmico do grupo químico triazol, com ação preventiva e curativa.

O fungicida tem a classificação toxicológica que varia de I a III, dependendo do produto comercial (AGROFIT, 2013). É bastante usado na região do Vale do São Francisco para o controle de oídio (*Uncinula necator*) na cultura da uva e podendo também ser aplicado para o controle de outras doenças em fruteiras plantadas na região.

O Tebuconazol possui as seguintes propriedades físico-químicas: solubilidade em água de 36 mg. l⁻¹, meia-vida no solo de 62 dias, e estável a hidrólise em pH 5,0 e a fotólise aquosa a pH 7,0 (IUPAC, 2013).

Prestes (2010) verificou a contribuição da fotólise e fotocatalise na degradação do tebuconazol em efluentes aquosos. A fonte de irradiação foi uma lâmpada de 125 W de potência que permitiu uma radiação de 350 nm e a concentração utilizada foi de 30 mg. l⁻¹. Foi observado que a fotólise pode ser negligenciada, devido ser muito mais lenta que a reação fotocatalítica.

A fotodegradação de 8 agrotóxicos, entre eles o tebuconazol, foi relatada por Navarro et al.. (2009). O experimento mostrou maior eficiência da fotocatalise em relação à fotólise. Nas condições do ensaio, o tebuconazol atingiu o tempo de meia vida em 1,27 minutos usando a fotocatalise, e 79,7 minutos sob fotólise.

REFERÊNCIAS

AGROFIT. **Relatório de Produtos Formulados**. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 06 set. 2013.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL, 2004. **Manual de tecnologia de aplicação**/ANDEF – Associação Nacional de Defesa Vegetal. -- Campinas. São Paulo: Linea Creativa, 2004.

BARBOSA, Luiz Claudio de Almeida. **Os pesticidas, o homem e o meio ambiente**. Viçosa: UFV, p. 215, 2004.

BESSEGATO, Guilherme Garcia; Santos, Valderi Pacheco e Lindino, Cleber Antonio. **Degradação Fotoeletroquímica do Herbicida Bentazona sobre Eletrodos de Carbono Modificado por TiO₂**. Quim. Nova, v. 35, n. 2, p. 332-336, 2012.

BORGES FILHO, E. L. . **Impactos Ambientais ocasionados pelo uso de defensivos agrícolas: a escassez de pesquisas no Programa Nacional de Pesquisa Agropecuária Brasileira**. In: XLII Congresso da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural, 2004. XLII Congresso da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural, 2004.

BRASIL. Lei n. 6.938/81, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 02 set. 1981. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L6938.htm> Acesso em: 18 mai. 2012.

BRASIL. Lei n. 7.802/89, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 12 jul. 1989. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm>. Acesso em: 17 abr. 2012.

BRASIL. Lei n. 8.171/91, de 17 de janeiro de 1991. Dispõe sobre a política agrícola. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 17 jan. 1991. Disponível em:< http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L8171.htm>. Acesso em: 25 mai. 2012.

BRASIL. Decreto Federal n. 4.074/2002, de 04 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 04 jan. 2002. Disponível em:< http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/D4074.htm>. Acesso em: 25 mai. 2012

BRASIL. Lei n. 9.974/2000, de 06 de junho de 2000. Altera a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 06 jun. 2000. Disponível em:< http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9974.htm>. Acesso em: 25 mai. 2012.

BRASIL. Decreto Federal n. 5.981/2006, de 06 de dezembro de 2006. Dá nova redação e inclui dispositivos ao Decreto no 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 06 dez. 2002. Disponível em:< http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2006/Decreto/D5981.htm>. Acesso em: 25 mai. 2012

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005. 28 p.

BUSTOS-OBREGON, E.; VARGAS, A. Chronic toxicity bioassay with populations of the crustacean *Artemia salina* exposed to the organophosphate diazinon. *Biological Research*, v. 43, p. 357-362, 2010.

CALAMARI E BARG. (1993). citado em ONGLEY, Edwin D. **Control of water pollution from agriculture**. FAO Irrigation and Drainage Paper 55. Roma. 1996.

CARDEAL, Zenilda L., Amauri G. Souza and Leiliane C.A. Amorim (2011). **Analytical Methods for Performing Pesticide Degradation Studies in Environmental Samples**, Pesticides - Formulations, Effects, Fate, Prof. Margarita Stoytcheva (Ed.), ISBN: 978-953-307-532-7, InTech, Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/pesticides-formulations-effects-fate/analytical-methods-for-performing-pesticide-degradation-studies-in-environmental-samples>. Acesso em: 04 sep. 2013.

CASTRO, Jane Silva Maia. Práticas de usos de agrotóxicos no município de Cachoeiras de Macacu, RJ. Um Estudo de Saúde Ambiental. Niterói: [s.n.], 1999.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA - CEPEA - USP/ESALQ. Revista Hortifruti Brasil, ano 11, N. 119, dezembro 2012. Disponível em: <<http://www.cepea.esalq.usp.br/hfbrasil/edicoes/119/uva.pdf>>. Acesso em: 07 jan. 2013.

COMPANHIA DE DESENVOLVIMENTO DO VALE DO SÃO FRANCISCO. Disponível em: <<http://www.codevasf.gov.br/principal/biblioteca>> . Acesso em: 19 nov. 2013.

COSTA, Carla Regina; Olivi, Paulo; Botta, Clarice M. R. e Espindola, Evaldo L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Quim. Nova*, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

DING, Tao; Jacobs, David; Lavine, K. **Liquid chromatography-mass spectrometry identification of imidacloprid photolysis products**. *Microchemical Journal* v. 99, p. 535-541, 2011.

DISTRITO DE IRRIGAÇÃO NILO COELHO, 2013. Disponível em: <<http://www.dinc.org.br/index.php?sessao=perimetro>>. Acesso em: 19 nov. 2013.

DURAND, G. et al.. **On The Photolysis of Selected Pesticides in The Aquatic Environment**. *Toxicological and Environmental Chemistry*, v. 31-32, pp 55-62, 1991.

EC – European Community; Council Directive 98/83/EC of 1998 on the quality of water intended for human consumption, *Official Journal L 330*, 05/12/1998, p. 0032-0054. Community legislation in force – document 398L0083 (1998).

FORBES, V. E.; FORBES, T. L. **Ecotoxicology in theory and practice**. Londres: Chapman and Hall, 1994. 247 p. Disponível em: <<http://www.books.google.com.br>>. Acesso em: 23 set. 2013.

GEBLER, L.; PALHARES, J. C. P. **Gestão Ambiental na Agropecuária**. Brasília, DF. Embrapa Informação Tecnológica, 2007.

GEBLER, L. **Pontos de abastecimento de pulverizadores agrícolas: Uma revisão comparando modelos em uso**. Campina Grande, PB. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 15, n. 11, p. 1180-1185, 2011.

GROSCH, D. S. Poisoning with DDT - effect on reproductive performance of *Artemia*. *Science*, v. 155, p. 592, 1967.

HALL, C. V. **"Pesticide Waste Disposal in Agriculture,"** Treatment and Disposal of Pesticide Wastes, vol 3, p. 27-36, 1984.

HATTAB, Mariam T. Al; GHALY, Abdel E. **Disposal and Treatment Methods for Pesticide Containing Wastewaters: Critical Review and Comparative Analysis.** Journal of Environmental Protection, v. 3, p. 431-453, 2012. doi:10.4236/jep.2012.35054

HONEYCUTT, R., D. Paulson, H. LeBaron, and C. Ganz. **Chemical treatment options for pesticides wastes disposal.** pp. 72-86, 1988.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). **Pesticide Properties DataBase (PPDB).** Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/projects/ppdb/index.htm>>. Acesso em: 06 sep. 2013.

JUNK, G. A.; RICHARD, J. J. **"Pesticide Disposal Sites: Sampling and Analysis,"** ACS Symposium series, v. 259, p. 69-95, 1984.

LAGALANTE, Anthony F. ; Greenbacker, P.W. **Flow injection analysis of imidacloprid in natural waters and agricultural matrixes by photochemical dissociation, chemical reduction, and nitric oxide chemiluminescence detection.** Analytica Chimica Acta v. 590, p. 151-158, 2007.

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

LEILSON, C. G.; PATRÍCIA, C. S. L.; JOSÉ, M. S. **Caracterização Fenológica e Produtiva da Variedade de Uva Superior Seedless Cultivada no Vale do São Francisco.** Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 24, n. 2, p. 552-554, agosto 2002.

LIMA, N. C. **Avaliação do impacto da contaminação do solo de áreas agrícolas de Bom Repouso (MG) por meio de ensaios ecotoxicológicos.** 2010. 127 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

LUNA, J. S. et al.. **A study of the larvicidal and molluscicidal activities of some medicinal plants from northeast Brazil**. Journal of Ethnopharmacology v. 97, p. 199–206, 2005.

LUSTOSA, Maria C.; CÁNEPA, Eugênio M.; YOUNG, Carlos E. F. **Política Ambiental**. IN: MAY, P.; LUSTOSA, M. C.; VINHA, V. (Org.) Economia do Meio Ambiente: teoria e prática. São Paulo: ED. Campus, 2003.

MALATO, S., J. Blanco, J.M. Herrman, **Catal Today** v. 54, p. 191–377, 1999.

MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; MCLAUGHLIN, J. L. Brine Shrimp: A convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. *Planta Medica*, v. 45, p. 31-34, 1982.

MICHAEL, A. S.; THOMPSON, C. G.; ABRAMOVITZ, M. *Artemia salina* as a Test Organism for Bioassay. *Science*, v. 123, p. 464, 1956.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2013. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/uva>> . Acesso em: 07 jan. 2013.

MIYAMOTO, Junshi. **Environmental and health issues**. *Pure & Appl. Chem.*, v. 68, n. 9, pp. 1737-1748, 1996.

MOZA, P.N.; Hustert, K.; Feicht, E.; Kettrup, A. **Photolysis of Imidacloprid in Aqueous Solution**. GSF - National Research Center for Environment and Health, Institute for Ecological Chemistry. *Chemosphere*, v. 36, n. 3, p. 497-502, 1998.

NASCIMENTO, J. E.; MELO, A. F. M.; LIMA e SILVA, T. C.; VERAS FILHO, J.; SANTOS, E. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; AMORIM, E. L. C. **Estudo fitoquímico toxicológico frente a larvas de *Artemia salina* Leach. De três espécies medicinais do gênero *Phyllanthus* (Phyllanthaceae)**. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, v. 29, p. 143-148, 2008.

NAVARRO, S. et al.. **Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight**. Journal of Hazardous Materials v. 172, p. 1303–1310, 2009.

NUNES, B.S. et al.. **Use of the genus Artemia in ecotoxicity testing**. Environmental Pollution v. 144, p. 453–462, 2006.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2013, Disponível em: < http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard/en/>. Acesso em: 25 nov. 2013.

PEÑA, A.; Rodríguez-Liéban, M. D.; Mingorance, M. D. **Persistence of Two Neonicotinoid Inseticides in Wastewater, and in Aqueous Solutions of Surfactants and Dissolved Organic Matter**. Chemosphere v. 84, p. 464–470, 2011.

PERES, Frederico; MOREIRA, Josino Costa; DUBOIS, Gaetan Serge. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. Peres F, Moreira JC, organizadores. É veneno ou é remédio, p. 23–4, 2003.

PERNAMBUCO. Decreto Estadual n. 31.246/2007, de 28 de dezembro de 2007. Regulamenta a Lei Nº 12.753, de 21 de janeiro de 2005, que dispõe, no âmbito do Estado de Pernambuco, sobre o comércio, o transporte, o armazenamento, o uso e aplicação, o destino final dos resíduos e embalagens vazias, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, bem como o monitoramento de seus resíduos em produtos vegetais, e dá outras providências. Disponível em: < <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/dec-31246.pdf>>. Acesso em: 25 mai. 2012

PRESTES, T. H.; Gibbon, D. O. e Lansarin, M. A. **Degradação Fotocalítica do Fungicida Tebuconazole em Solução Aquosa**. Quim. Nova, v. 33, n. 4, p. 798–801, 2010.

REINERT, K.H. & RODGERS Jr J.H. **Fate and Persistence of Aquatic Herbicides**. Rev. Environ. Contam. Toxicol, New York, v.98, p. 61–98, 1987.

SANCHES, Sandra; Crespo, Maria. T. Barreto; Pereira, Vanessa. J. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. Water Research, p. 1809 – 1818, 2010.

SAID, Al Zadjali; Stephen Morse; Jonathan Chenoweth e Mike Deadman. **Disposal of pesticide waste from agricultural production in the Al-Batinah region of Northern Oman**. Science of the Total Environment v. 463–464, p. 237–242, 2013.

SCHNEIDER R. de C. de S et al.. Photodegradation of Pesticides in Float System Effluent from Tobacco Plantation. Latin American Applied Research, p.367-373, 2009.

SOARES, José Monteiro; LEÃO, Patricia Coelho de Souza. **A Vitivinicultura no Semiárido Brasileiro**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Petrolina, 2009.

SOUZA, R. T. ; PALLADINI, L.A. 2005. **Sistema de Produção de Uva de Mesa no Norte do Paraná**. Embrapa Uva e Vinho. Sistema de Produção, 10. ISSN 1678-8761 Versão Eletrônica. Dez. 2005. Disponível em:
<<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Uva/MesaNorteParana/index.htm>>. Acesso em: 30 abr. 2012.

TARPLEY, W. A. Studies on the use of the brine shrimp *Artemia salina* (leach) as a test organism for bioassay. Journal of Economic Entomology, v. 51, p. 781, 1958.

THUYET, Q. D. et al.. **Photodegradation of Imidacloprid and Fipronil in Rice–Paddy Water**. Bull Environ Contam Toxicol., v. 86, p. 548–553, 2011.

TROLLI, Bruna Vallandro. **Fotodegradação de Pesticidas Presentes em Efluente Líquido do Sistema FLOAT de Plantio de Mudras de Fumo**. Santa Cruz do Sul: o autor, 2007. 101 f. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, 2007.

VANHAECKE, P. et al.,. **Proposal for a short term toxicity test with *Artemia nauplii***. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 5, p. 382-387, 1981.

YODER, D. C.; B. K. Corwin; T. C. Mueller; W. E. Hart; C. R. Mote; J. B. Wills. **Development of a System to Manage Pesticide-Contaminated Wastewater**. *Sociedade Americana de Engenharia Agrícola*, v. 44, p. 877-890, 2001.

2 - CAPÍTULO 1

Ocorrência de pesticidas em efluentes oriundos da produção de uva e avaliação de sua toxicidade

Almir Costa Amorim Junior, Edna Santos de Barros, Claudio M. Jonsson, Paula Tereza Souza e Silva, Eden Cavalcanti de Albuquerque Júnior.

Resumo

A produção de frutas na região do Vale do São Francisco em Petrolina PE é uma atividade fundamental para geração de emprego e renda, sobretudo para aqueles que trabalham com a cultura da uva (*Vitis vinifera*). Entretanto, a destinação ambientalmente adequada de efluentes oriundos das sobras de caldas de pulverização e das águas de lavagem de materiais e equipamentos tem sido uma preocupação crescente. Muitas propriedades adotam tanques de concreto para depositar estes efluentes. No entanto, poucos são os relatos sobre a ocorrência e comportamentos destes efluentes contaminados com pesticidas. Diante desta problemática, o objetivo deste trabalho foi avaliar a ocorrência dos pesticidas, realizar a caracterização físico-química e avaliar a toxicidade dos efluentes. Foram coletados efluentes de 9 fazendas produtoras de uvas de mesa na região. As análises físico-químicas foram realizadas segundo a metodologia do *Standard Methods Analysis Water and Wastewater*. As análises para identificação e determinação dos agrotóxicos foram realizadas por LC-MS/MS. Para avaliação de toxicidade foi utilizado o organismo-teste *Artemia salina*. Os resultados mostraram a presença de 60 tipos de princípios ativos diferentes nos efluentes, sendo 48% fungicidas. As classes toxicológicas e ambientais predominantes, foram respectivamente a classe III (produto pouco tóxico) e a classe II (produtos muito perigosos ao meio ambiente). A avaliação de toxicidade de todos efluentes foi positiva a *A. salina*.

Palavras-chave: Agrotóxicos, Efluentes, Caracterização físico-química, Toxicidade

Abstract

Fruit production in the São Francisco Valley region in Petrolina PE is a fundamental activity for generation of employment and income, especially for those who work with the culture of the grape (*Vitis vinifera*). However, the disposal of effluents from the remains of spray solution and water used in washing materials and equipment has been a concern of producers and environmentalists. Many farms adopt tanks of concrete to deposit these effluents. However, no information on the occurrence and behavior of these effluents contaminated with pesticides were found. In this context, the aim of this study was to evaluate the occurrence of pesticides, perform the physicochemical characterization and to evaluate the toxicity of effluents. Effluents from nine farms producing table grapes in the region were collected. The physic-chemical analyzes were performed according to the methodology of Standard Methods Analysis Water and Wastewater. Analysis for identification and determination of pesticides were performed by LC-MS / MS. To evaluate the toxicity test with organism *Artemia salina* was used. The results showed the presence of 60 different types of active ingredients in the effluent, 48% fungicides. The predominant toxicological and environmental classes, respectively, were class III (slightly toxic) and class II (very dangerous to the environment products). Toxicity assessment of all effluents showed toxicity to *A. salina*.

Keywords: Pesticides, Effluents, Physic-chemical characterization, toxicity

2.1 Introdução

A região do Vale do São Francisco, localizada no nordeste do Brasil, consagrou-se como Polo produtor e exportador de uvas de mesa de alta qualidade, a partir do cultivo da uva “Itália”, com elevado padrão tecnológico. Atualmente os viticultores do Vale diversificaram a produção com a introdução de novas variedades, incluindo uvas sem sementes, a fim de evitar a saturação de mercado e atender as exigências do mercado externo (LEILSON, 2002).

O uso de agrotóxicos, tem sido fundamental no tratamento fitossanitário dessa cultura, visando combater as doenças e pragas que inviabilizam a sua produção, principalmente nos períodos chuvosos do ano quando a umidade cria condições propícias para o desenvolvimento de fungos e bactérias. O uso correto e seguro dos agrotóxicos é regulamentado pela Lei federal no 7.802, de 11 de julho de 1989 e pelo Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002 que

dispõe entre outros assuntos sobre a utilização e o destino final dos resíduos e embalagens. Com relação ao destino de sobras de agrotóxicos, o artigo 52 do decreto diz que as sobras de agrotóxicos e afins deverá atender às recomendações técnicas apresentadas na bula ou folheto complementar (SOUZA, 2005).

Considerando-se que nestes instrumentos não há uma orientação detalhada de como fazer este descarte, e que a aplicação de sobras de caldas nas bordaduras ou carreadores possam causar desperdício de produto, fitotoxicidade às plantas pelo excesso de produto e impacto ao meio ambiente, os produtores ficam diante de um problema sobre o que fazer com as sobras.

No Brasil, o descarte de efluentes contaminados com as sobras de caldas de agrotóxicos se resume a dois problemas: a concentração de resíduos em relação ao local das atividades com o uso desses produtos (origem pontual) e o impedimento legal da mistura destas sobras de agrotóxicos com outras substâncias sem o manejo apropriado (GEBLER, 2011).

Ainda segundo Gebler (2011), no Brasil existem lacunas sobre a metodologia no trato com esses resíduos de agrotóxicos e há pouca preocupação sobre os reais efeitos da contaminação pontual provocada por estes produtos.

De acordo com Hattab (2012), os métodos de tratamento de sobras de caldas mais utilizados atualmente são o térmico, o químico, o físico e o biológico. O térmico consiste na combustão controlada do produto, dentre eles está a incineração. O método químico é realizado com o uso de reagentes oxidativos, redutivos, hidrolítico ou catalítico, entre eles estão o reagente de Fenton que consiste de Peroxido de Hidrogênio (H_2O_2) e sais de ferro a baixo pH e a hidrólise. O método físico realiza a remoção dos produtos químicos pela adsorção e sedimentação. Adsorventes Inorgânicos (ex.: Argila) podem adsorver os pesticidas. Os adsorventes orgânicos (ex.: casca de arroz, bagaço de cana.) também podem ser usados para remover os pesticidas através da adsorção. O método biológico consiste no uso de microorganismo para degradar os produtos químicos, dentre eles estão a compostagem e a bioremediação.

Atualmente avaliações toxicológicas com organismos aquáticos tem sido realizadas com o objetivo de aprimoramento das informações referentes aos efluentes descartados no meio ambiente. O organismo-teste *Artemia* sp. têm sido amplamente utilizada por apresentar vantagens como, facilidade de aquisição no mercado, manutenção em laboratório, fácil

eclosão dos cistos, boa reprodutividade dos testes e alto potencial reprodutivo (Pimentel, 2011).

Neste contexto, o descarte de efluentes contaminados com agrotóxicos pode causar sérios problemas de contaminação ao meio ambiente. A falta de orientação e informações precisas sobre esta prática faz com que alguns produtores descartem de forma indiscriminada as sobras das caldas de produtos utilizados em pulverizações. Na região do Vale do São Francisco o método mais utilizado pelos produtores para descartes de efluentes contaminados com agrotóxicos são os tanques de concreto para evaporação. Para contribuir com estudos que possam vir a solucionar ou amenizar o possível impacto ao meio ambiente causado pelo descarte de efluentes oriundos das sobras de caldas de pulverização e pelas águas de lavagem contaminadas com pesticidas, é necessário um estudo que investigue o uso de tanques de evaporação que estão sendo adotados pelos produtores para fins deste descarte.

Diante desta problemática, é importante que se faça uma investigação a fim de caracterizar o efluente gerado do resto de caldas de pulverização de agrotóxicos em relação aos parâmetros físicos e químicos, ocorrência dos agrotóxicos e avaliação de toxicidade.

2.2 Metodologia

2.2.1 Local de Estudo

O local escolhido para realização destes estudos foi a região do Vale do São Francisco localizada no município de Petrolina/PE. As amostras para análises de efluentes reais foram provenientes de 9 fazendas da região, cujas coordenadas estão na Tabela 1.

Tabela 1 – Coordenadas das fazendas

Fazenda	Latitude	Longitude
1	9° 19' 54,34" S	40° 43' 35,69" W
2	9° 20' 29,84" S	40° 33' 25,68" W
3	9° 20' 23,72" S	40° 37' 16,15" W
4	9° 22' 20,85" S	40° 34' 19,55" W
5	9° 19' 01,75" S	40° 34' 48,92" W
6	9° 17' 32,94" S	40° 27' 50,63" W
7	9° 11' 35,86" S	40° 33' 33,57" W
8	9° 15' 56,22" S	40° 36' 39,09" W
9	9° 14' 18,89" S	40° 31' 30,50" W

2.2.2 Caracterização Físico-química de Efluentes Contaminados com Agrotóxicos

2.2.2.1 Coleta de efluentes

A coleta foi realizada em tanques de evaporação das fazendas, utilizados para destinação dos efluentes provenientes das sobras de caldas de pulverizações, e da água das lavagens de equipamentos. Os tanques visitados são construídos com paredes de concreto, tendo as dimensões variando de 7,0 m a 1,5 m de comprimento, 4,0 m a 1,0 m de largura e 1,5 m a 0,30 m de profundidade. Os efluentes permanecem por tempo indeterminado nos tanques e são reabastecidos diariamente após as pulverizações, assim sendo, a coleta foi realizada apenas em determinado momento, uma vez que o reabastecimento diário modifica as características do efluente a cada dia, não sendo possível fazer comparações entre coletas em períodos diferentes. Isto é um fator relevante, mas não temos controle sobre o uso destes tanques.

As coletas foram realizadas entre os dias 17 e 18/06/2013, e antes de cada coleta, o efluente foi agitado para homogeneização, em seguida, com auxílio de um balde plástico, foi coletada uma amostra composta, a uma profundidade de 15 cm da lamina d'água. Foram coletados 3 litros do efluente de cada empresa, sendo 2 litros colocados em recipientes plásticos para análises físico-química e 1 litro colocado em frasco âmbar para análise de agrotóxicos (Figuras 1 e 2).

Figura 1 – Tanque de Evaporação



Fonte: Almir Junior (2013)

Figura 2 – Coleta de Efluentes



Fonte: Almir Junior (2013)

2.2.2.2 Caracterização físico-química

Na caracterização físico-química do efluente real, as variáveis monitoradas foram: DBO_5 , DQO, COT, pH, temperatura ($^{\circ}\text{C}$), condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), nitrogênio (mg/L), fósforo, cloreto e turbidez. Essas análises foram realizadas segundo metodologia do *Standard Methods Analysis Water and Wastewater* (APHA, 2012). A caracterização dos efluentes pelas características físico-química foi realizada pela análise de componentes principais (ACP) e análise de agrupamentos. Nesta análise utilizou-se o programa SPSS for Windows Evaluation Edition- 14.0 (SPSS. INC., 2005).

2.2.2.3 Identificação e Determinação dos agrotóxicos

A identificação dos princípios ativos usados pelos produtores foi feita através de visita a empresas da região e solicitação, aos responsáveis técnicos, de uma relação com os nomes dos produtos usados em cada empresa. Além das informações fornecidas pelas empresas, as amostras coletadas foram analisadas no Laboratório de Agrotóxicos e Contaminantes de Alimentos e Bebidas Alcoólicas (Labtox) do ITEP/OS em Recife-PE.

O método de referência aplicado nesta etapa do trabalho foi baseado no método da Agência Ambiental Americana (método US EPA 525.2) com adaptações.

A extração dos agrotóxicos foi realizada utilizando-se 500 mL da amostra de água e adicionados 2,5 mL de metanol e 0,5 mL de uma solução de ácido nítrico 32,5 % e 0,2 mL de uma solução de propoxur e clorpirifós metil com concentração igual a $0,68 \mu\text{g mL}^{-1}$. No sistema de pré-concentração foi colocada uma membrana C18 de 47 cm de diâmetro. Uma bomba de vácuo foi usada para auxiliar na passagem do efluente através da membrana. Antes de aplicar a amostra no sistema de pré-concentração, a membrana foi condicionada com 5 mL de metanol, seguida de 5 mL de água milliQ. percolando-se os 500 mL da amostra. A membrana foi transferida para um tubo de centrifuga de 50 mL, ao qual foram adicionados 10 mL de acetonitrila. Após agitação vigorosa por 1 minuto a amostra foi centrifugada e 1 mL do extrato foi transferido para frasco de tampa de rosca para análise por LC-MS/MS.

Aos 9,0 mL restantes do extrato foram adicionados 10,0 mL de uma mistura de Diclorometano: Acetato de Etila (1:1, v/v) mais 3,0 g de sulfato de sódio anidro (Merck, Darmstadt, Alemanha). Em seguida, essa amostra foi agitada por cerca de 1 minuto. 5 mL do sobrenadante foram transferidos para frasco de vidro e levados a evaporação com auxílio de

fluxo de Nitrogênio e banho-maria regulado a 40 °C. O extrato seco foi ressuspendido com 1mL de uma mistura de isooctano:tolueno (9:1, v/v), onde foi transferido em seguida para um vial (1,5 mL) para análise por CG-ECD/ECD.

As análises por LC-MS/MS foram realizadas com o auxílio de um cromatógrafo líquido com espectrômetro de massas acoplado da Waters®, series Allience HTe Quattro Premier. A amostra foi percolada em Coluna Alltima C18 (5 µm, 150 x 3,2 mm) sob um fluxo de fase móvel de 0,3 mL/min, a qual foi composta de solução de Formato de Amônio a 5 mmol/L em água ultrapura (fase A) e Metanol Grau HPLC (fase B). A separação foi conseguida por perfil gradiente nos tempos 00 min (75% A 25% B), 15 min (5% A 95% B), 27 min (5% A 95% B) e 35 min (75% A 25% B). O volume injetado de amostra foi de 5 µL. As condições básicas do detector de massas foram: fonte (ES+), voltagem do capilar de 1,00 kV, voltagem do cone dependente do analito, temperatura da fonte (110 °C); fluxo de gás do cone de 50 L/h de nitrogênio e gás de dessolvatação de 800 L/h de nitrogênio; temperatura de dessolvatação de 400 °C; pressão de gás de colisão (Ar) de $+ 3,50 \times 10^{-3}$ mbar e Fotomultiplicador de 650 V.

No que se referem às análises de GC-ECD/ECD, estas foram realizadas com o auxílio de um cromatógrafo gasoso com detector de captura de elétrons modelo Trace GC Ultra da Thermo Scientific, com amostrador automático da série AS 3000 e insensor tipo split/splitless. Foram instaladas as colunas capilares tipo HP 1701 com 14% cianopropil metil fenil de fase (30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase) e HP 5MS com 5% metil fenil siloxane, (30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase).

As condições analíticas foram as seguintes: temperatura do Injetor de 250 °C e temperatura do detector de 320 °C, com a respectiva programação de aquecimento do forno: 60 °C, 1,34 min.; 60 °C → 100 °C, 25 °C.min⁻¹ (0 min); 100 °C → 250 °C, 10 °C.min⁻¹ (5 min.); 250 °C → 255 °C, 5 °C.min⁻¹ (32 min). O volume injetado foi de 2 µL com tempo total de análise de 60 minutos. O fluxo total do nitrogênio foi de 60 mL.min⁻¹ e o fluxo de gás hélio ultrapuro foi de 1,3 mL.min⁻¹ e a pressão de 7,04 psi.

2.2.2.4 – Avaliação de toxicidade de efluentes reais

Indivíduos jovens do crustáceo *Artemia salina* foram utilizados como organismos-testes. Os bioensaios de toxicidade aguda foram realizados, com os efluentes reais, de acordo com o método proposto por Vanhaecke et al.. (1981).

Foram utilizados 9 amostras de efluentes, contaminados com agrotóxicos, coletadas em tanques de evaporação de fazendas produtoras de uva (Figura 3). Sete concentrações de cada efluente filtrado (100% v/v; 50% v/v; 25% v/v; 12,5% v/v; 6,25% v/v; 3,12% v/v e 1,56% v/v) e uma testemunha (0,00%) composta apenas de solução salina, foram utilizadas nos testes de toxicidade. As diluições dos efluentes foram realizadas usando solução salina feita com água destilada e sal marinho da marca Natural Ocean.

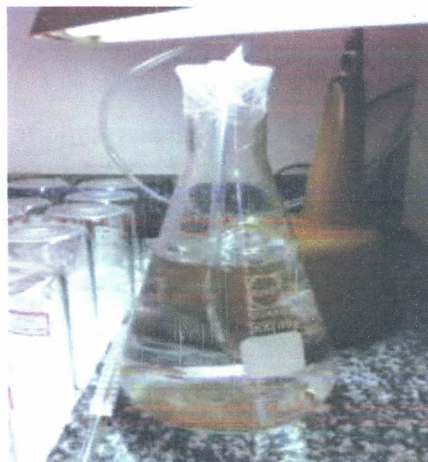
Os cistos de *Artemia* foram colocados para eclodir em Erlenmeyer de 500 ml com solução de sal marinho na concentração de 25 g.l^{-1} durante 48 horas. Foi colocado uma bomba de aquário para aeração e deixados sob luz constante (15 W) e temperatura de 25°C (Figura 4).

Figura 3 – Amostras dos efluentes



Fonte: Almir Junior (2013)

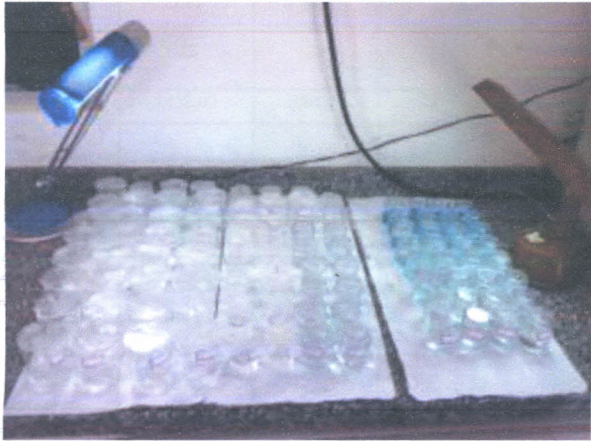
Figura 4 – Eclosão das *Artemias*



Fonte: Almir Junior (2013)

Utilizou-se um delineamento experimental em blocos, com 9 amostras x 8 concentrações, com quatro repetições (Figura 5). Foram colocados 30 ml de cada concentração em Becker e adicionadas 5 nauplios de *A. salina* em cada recipiente. A contagem dos organismos móveis e imóveis foi realizada após 48 horas. As *Artemias* foram consideradas imóveis quando não apresentaram qualquer movimento após 10 segundos de observação (Figura 6).

Figura 5 - *Artemias* em concentrações diferentes dos efluentes



Fonte: Almir Junior (2013)

Figura 6 – Contagem das *Artemias*



Fonte: Almir Junior (2013)

Segundo Costa *et al.* (2008), por causa do pequeno tamanho deste organismos, torna-se difícil avaliar se estão mortos, sendo assim, o teste de toxicidade de microcrustáceos é avaliado pela imobilidade. A contagem foi registrada e a concentração que afeta a mobilidade em 50% da população (CE_{50-48h}), juntamente com o intervalo de confiança, foram calculados pelo módulo “Probit Analysis” do programa Statgraphics Plus 5.1 (Manugistics, 2001). Os valores da CE_{50-48h} dos efluentes, foram comparados e considerados significativamente diferentes um do outro quando seus intervalos de confiança não apresentaram sobreposição (Czuczwar *et al.*, 2001).

2.3 Resultados e Discussão

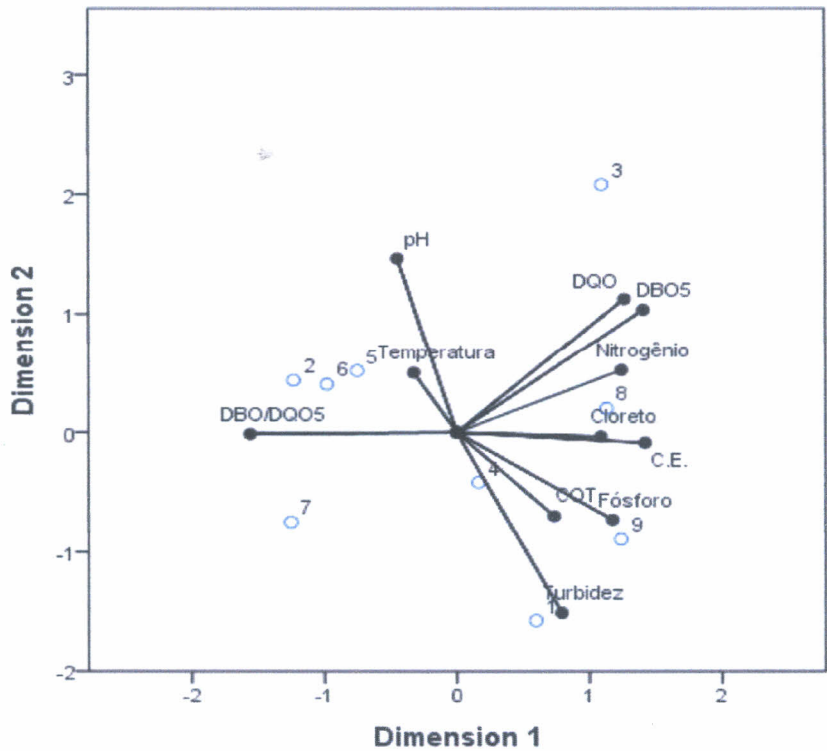
2.3.1 Caracterização físico-química dos Efluentes

Na Tabela 2 e Figura 7, encontram-se os resultados da caracterização dos efluentes coletados nos tanques de evaporação das 9 fazendas produtoras de uva. Embora várias fazendas utilizem esses tanques de evaporação, não existe registro científico sobre a caracterização físico-química destes efluentes. Com este estudo será avaliado e proposto qual tipo de tratamento, químico ou biológico, poderá ser indicado para solucionar ou amenizar o possível impacto ao meio ambiente causado por estes efluentes.

Tabela 2. Caracterização físico-química dos efluentes coletados nas 9 fazendas produtoras de uva de mesa.

Parâmetros	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	3,41	7,66	8,17	6,64	6,94	7,95	5,64	6,04	6,55
Temperatura (°C)	22	29	25	25	24	26	27	30	25
C.E. (µS/cm)	1452,00	1084,00	1319,00	749,40	791,80	757,90	636,70	1599,00	1791,00
DBO ₅ (mg/L)	180,00	10,00	850,00	280,00	180,00	100,00	25	500,00	320,00
DQO (mg/L)	576,57±77,37	89,65±21,72	1605,45±72,20	744,05±39,56	712,97±63,88	775,13±44,06	155,12±2,13	1411,20±33,87	867,30±18,68
DQO/ DBO ₅	3,2	9,0	1,9	2,7	4,0	7,8	6,2	2,8	2,7
Turbidez (UNT)	1000,0	24,0	23,4	850,0	217,0	336,0	821,0	713,0	857,00
COT (mg/L)	85,00	42,22	50,52	38,71	41,10	81,43	29,22	45,86	128,50
Fósforo (mg/L)	120,27±0,64	5,6±0,72	3,57±0,10	145,53±2,00	3,20±0,00	5,30±0,42	7,23±0,25	186,40±2,08	83,73±0,06
Cloreto (mg/L)	106,36±7,09	49,63±0,00	638,15±0,00	709,06±0,00	89,81±4,09	56,72±7,09	85,09±7,09	211,03±0,00	1489,03±0,00
Nitrogênio (mg/L)	112,45±0,00	91,36±0,07	133,53±0,07	35,14±0,07	28,11±0,00	35,14±0,21	14,05±0,14	133,53±0,07	49,19±0,49

Figura 7 – Resultado da análise de componentes principais. Características físico-químicas dos efluentes.



Na Tabela 2, observa-se que os valores de pH mostraram uma tendência à neutralidade, com exceção da amostra 1 que apresentou um pH ácido, possivelmente, devido ao uso de produtos não informados pelo produtor. As temperaturas das amostras, medidas no

momento da coleta, apresentaram uma média de 25,89° C, com ocorrência de variações devido à localização e dimensão dos tanques. A temperatura média do ar no mesmo período foi registrada na estação agrometeorológica da Embrapa Semiárido, Estação Agrometeorológica Automática da Fazenda Timbaúba (09° 13' S, 40° 29' W), localizada no município de Petrolina-PE, sendo a média de 25,8° C para os dias 17 e 18/06/2013.

A Figura 7 apresenta os resultados da análise de componentes principais (ACP). As duas dimensões permitiram uma explicação de 61,84% da variância dos dados, sendo 38,34% na dimensão 1 e 23,5% na dimensão 2. Na Tabela 2, os resultados mostraram uma condutividade elétrica elevada em todas amostras, isto decorrente à presença de íons dissolvidos provenientes dos agrotóxicos utilizados nas fazendas. Os efluentes 1, 3, 8 e 9 caracterizam-se por apresentar os maiores valores de condutividade elétrica e de cloreto (Tabela 2 e Figura 7).

Os valores de turbidez encontrados variaram de 23 a 1000 UNT. A turbidez pode dificultar a passagem da luz pela água devido à presença de sólidos em suspensão (argila) e detritos como algas, bactérias e plancton em geral. A turbidez elevada prejudica a fotossíntese da vegetação submersa e algas, e a ação da fotólise na degradação dos compostos. A turbidez elevada pode ser atribuída a alguns produtos que são bem leitosos como o caso do tebuconazol. Os efluentes 1, 9, 8 e 4 apresentam maior turbidez (Tabela 2 e Figura 7).

Em água doce, o carbono orgânico é originado da matéria viva e também de vários efluentes e resíduos. Tem relevante importância ambiental por ser fonte de energia para bactérias e algas. A análise de COT representa as parcelas biodegradáveis e não biodegradáveis da matéria orgânica, e é um importante indicador do grau de poluição do corpo hídrico (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB, 2009). Os valores encontrados variaram de 29,22 a 128,50 mg.l⁻¹. Os efluentes 1 e 9 apresentaram maiores valores de COT (Tabela 2 e Figura 7).

Os teores de nitrogênio, fósforo e cloreto são importantes para avaliar as características dos efluentes. Os valores apresentados na Tabela 2 indicam uma forte presença destes elementos devido a composição dos compostos encontrados, entre eles estão boscalide (C₁₈H₁₂Cl₂N₂O), clopirifós (C₉H₁₁Cl₃NO₃PS), difenoconazol (C₁₉H₁₇Cl₂N₃O₃), dimetomorfe (C₂₁H₂₂ClNO₄) e imidacloprido (C₉H₁₀ClN₅O₂). Além destes compostos, o uso de fertilizantes foliares pulverizados juntamente com os agrotóxicos vem contribuindo nos

teores de nitrogênio e fósforo destes efluentes. Na Tabela 2 e Figura 7, pode-se observar maior presença destes elementos nos efluentes 1, 3, 4, 8 e 9.

A relação DQO/DBO₅ fornece dados que indicam a biodegradabilidade e o método de tratamento do efluente. Os valores < 2,5 apresentam fração biodegradável elevada e indica tratamento biológico, valores entre 2,5 e 3,5, apresentam fração biodegradável não elevada e indicam analisar a viabilidade de tratamento biológico, e valores > 3,5 indicam fração não biodegradável e possível indicação de tratamento físico-químico (VON SPERLING, 1995). Nas amostras coletadas nas fazendas observou-se que do total de 9 amostras de efluentes, 1 (11,11%) apresentou relação DQO/DBO₅ abaixo de 2,5, 4 (44,44%) apresentaram o valor entre 2,5 e 3,5, e 4 (44,44%) apresentaram o valor acima de 3,5. Na Tabela 2 e Figura 7, observa-se que os efluentes 2, 5, 6 e 7 apresentaram maior relação DQO/DBO₅, indicando que podem ser menos tóxicos que os demais. Os resultados indicam uma variação da relação DQO/DBO₅ que sugere o monitoramento dos efluentes para definição do tratamento a ser adotado.

2.3.2 Caracterização dos efluentes em relação aos agrotóxicos

2.3.2.1 - Ocorrência

A Tabela 3 mostra a frequência de detecção e as concentrações, média e máxima, obtidas das análises dos efluentes. Dentre os 60 princípios ativos encontrados, 16 deles estão presentes em todos efluentes, sendo que 13 são fungicidas (concentração variando de 0,012 a 81,812 µg.l⁻¹), 1 acaricida-inseticida-nematicida (0,190 a 5,832 µg.l⁻¹), 1 inseticida-formicida-acaricida (0,039 a 58,398 µg.l⁻¹) e 1 inseticida-cupinicida-formicida (0,024 a 24,811 µg.l⁻¹). Quanto aos princípios ativos com menor frequência, 8 produtos foram encontrados em apenas um dos efluentes, com concentrações máximas variando de 0,010 a 12,099 µg.l⁻¹. A máxima concentração individual foi observada para o inseticida Etofenproxi (122,890 µg.l⁻¹), seguida do fungicida Carbendazin (81,812 µg.l⁻¹).

Tabela 3 - Frequência de detecção, média e máxima concentrações dos agrotóxicos nos efluentes.

Princípio Ativo	Frequência (%)	média ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	max ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Princípio Ativo	Frequência (%)	média ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	max ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
Benalaxil	100	1,213	3,080	Fenpiroximato	44	1,893	12,854
Boscalida	100	13,047	31,912	Pirimetanil	33	0,004	0,012
Abamectina	100	1,917	5,832	Tiabendazol	33	0,042	0,272
Carbendazin	100	20,759	81,812	Espinosade	33	0,036	0,215
Azoxistrobina	100	1,615	3,466	Piriproxifem	33	0,261	2,302
Cresoxim-metílico	100	11,040	35,389	Triflumizol	33	1,487	13,235
Piraclostrobina	100	2,682	8,635	Dimetoato	33	0,467	3,446
Dimetomorfe	100	9,462	21,771	Epoxiconazol	33	0,040	0,254
Cloropirifós	100	13,634	58,398	Flutriafol	33	0,008	0,042
Indoxacarbe	100	4,743	24,811	Cimoxanil	22	0,064	0,457
Famoxadona	100	13,681	66,762	Ciprodinil	22	0,004	0,017
Fenarimol	100	21,053	51,431	Zoxamida	22	0,124	1,073
Difenoconazol	100	23,516	52,921	Novalurom	22	0,396	2,874
Miclobutanil	100	4,779	16,317	Trifloxistrobina	22	0,003	0,014
Tebuconazol	100	9,198	16,026	Mandipropamida	22	0,408	3,405
Tetraconazol	100	12,176	25,830	Metomil	22	0,087	0,677
Hexitiazoxi	89	2,308	18,021	Clotianidina	22	0,005	0,035
Metalaxil-M	78	0,372	2,156	Acefato	22	2,561	22,601
Tiametoxam	78	0,113	0,559	Dichlorvos	22	0,028	0,149
Atrazina	78	1,065	9,332	Malationa	22	0,004	0,026
Imidacloprido	67	6,210	20,221	Metamidofos	22	1,324	11,633
Ciproconazol	67	10,086	25,486	Deltametrina	22	2,276	20,380
Fenamidona	56	0,484	4,192	Clorantraniliprole	11	0,133	1,196
Metidationa	56	2,517	21,831	Teflubenzurom	11	0,006	0,057
Metconazol	56	1,799	11,269	Espiromesifeno	11	0,001	0,010
Etofenproxi	44	13,681	122,890	Flubendiamida	11	1,344	12,099
Fenhexamida	44	0,009	0,033	Triazofós	11	0,142	1,280
Procloraz	44	0,011	0,041	Fipronil	11	0,004	0,039
Carbofurano	44	0,046	0,180	Ametrina	11	0,221	1,988
Acetamiprido	44	0,354	1,613	Diurom	11	0,001	0,013

Em um estudo com o objetivo de avaliar a presença, remoção e relevância ambiental de 22 pesticidas em 3 diferentes estações de tratamento de águas residuais, Koch-Schulmeyer *et al.* (2013) identificou que o nível total dos pesticidas encontrados estiveram abaixo de $1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Campo *et al.* (2013) realizaram um estudo com o objetivo de melhorar o conhecimento sobre as causas da contaminação do ambiente aquático, considerando as estações de tratamento de esgoto como fontes pontuais de pesticidas. Nas análises realizadas com os

efluentes e influentes das estações foram encontrados vários pesticidas, entre eles o diuron (2,526 $\mu\text{g.l}^{-1}$) e o carbendazin (2,821 $\mu\text{g.l}^{-1}$).

2.3.2.2 - Caracterização dos princípios ativos por Modo de Ação

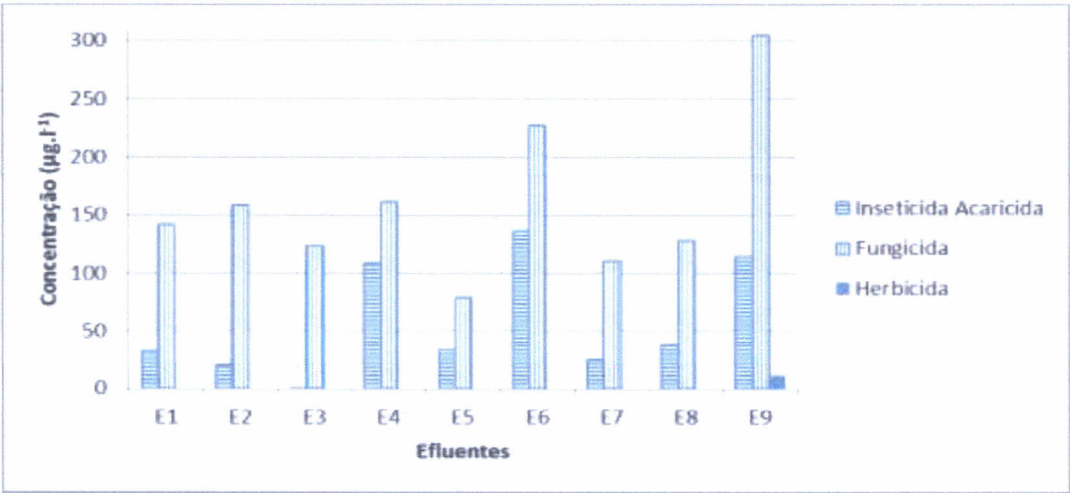
Dentre os 60 princípios ativos diferentes encontrados nos efluentes analisados, foram 29 fungicidas (48,33%), 28 inseticidas/acaricidas (46,67%) e 3 herbicidas (5,00%). Os agrotóxicos encontrados nas amostras de efluentes estão representados na Tabela 4 e Figura 2 de acordo com as concentrações por modo de ação.

Tabela 4 – Concentrações dos efluentes por modo de ação ($\mu\text{g.l}^{-1}$).

Efluente	Inseticida Acaricida		Fungicida		Herbicida		Total
	$\mu\text{g.L}^{-1}$	%	$\mu\text{g.L}^{-1}$	%	$\mu\text{g.L}^{-1}$	%	
E1	32,329	18,62%	141,284	81,38%	0,000	0,00%	173,613
E2	19,968	11,18%	158,693	88,82%	0,013	0,01%	178,674
E3	1,841	1,47%	123,292	98,53%	0,000	0,00%	125,133
E4	108,967	40,40%	160,711	59,59%	0,027	0,01%	269,704
E5	33,155	29,40%	79,492	70,50%	0,115	0,10%	112,762
E6	135,726	37,42%	226,960	62,57%	0,041	0,01%	362,727
E7	24,489	18,17%	110,229	81,79%	0,057	0,04%	134,775
E8	37,491	22,72%	127,476	77,27%	0,013	0,01%	164,980
E9	114,445	26,61%	304,332	70,76%	11,320	2,63%	430,097

Legenda: E1- efluente 1, E2 - efluente 2, E3 – efluente 3, E4 – efluente 4, E5 – efluente 5, E6 – efluente 6, E7 – efluente 7, E8 – efluente 8 e E9 – efluente 9.

Figura 8 – Distribuição dos agrotóxicos por modo de ação.



Na figura 8, pode-se observar, quanto ao modo de ação, que os fungicidas são os agrotóxicos que estão presentes em maior concentração em todos efluentes, corroborando com as informações repassadas pelos técnicos das fazendas. Deve-se levar em consideração que este estudo foi realizado no mês de junho, e que o uso dos agrotóxicos pode ter variações, sendo influenciadas pelas condições climáticas e pela diversificação das características das fazendas, entre elas a área plantada, período de comercialização, variedades distintas e dimensões dos tanques de evaporação.

A Resolução nº 430/2011 do CONAMA que trata das condições e padrões de lançamento de efluentes não estabelece limites de concentrações de agrotóxicos, dificultando assim, a caracterização do efluente com relação às estas concentrações. No artigo 2º, a resolução diz que efluentes, mesmos tratados, não estão sujeitos aos padrões e parâmetros da Resolução, porém não pode poluir ou contaminar as águas superficiais e subterrâneas, e nem alterar a vida aquática.

Diante da escassez de limites para a deposição de efluentes contaminados com agrotóxicos, e considerando que o destino destes efluentes pode ser águas superficiais ou subterrâneas, tomou-se como referência a Resolução nº 396/2008 do CONAMA que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas, e a Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde que estabelece padrões de potabilidade de água para o consumo humano. Ambas legislações não contemplam os vários agrotóxicos presentes nestes efluentes.

Diante da dificuldade de referências com relação aos limites de agrotóxicos para efluentes, buscou-se a legislação internacional, onde também não foram encontradas informações sobre estes limites. Apenas a COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC, legislação européia, que dispõe sobre padrão de água para o consumo humano, estabelece os limites máximos de $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ por agrotóxico e $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ para a soma de todos agrotóxicos presentes. Assim sendo, observa-se na Tabela 4 que as concentrações encontradas em todos efluentes foram muito acima dos valores estabelecidos pela legislação européia. O efluente 5 apresentou a menor soma dos agrotóxicos totalizando $112,762 \mu\text{g.l}^{-1}$ e o efluente 9 apresentou o maior valor totalizando $430,097 \mu\text{g.l}^{-1}$.

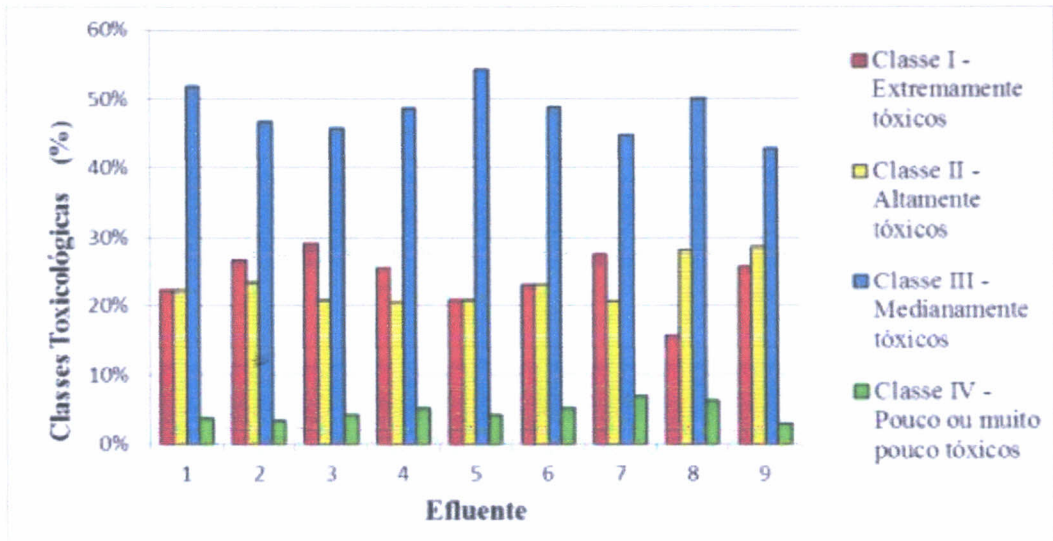
Segundo Silva et al. (2011), isto é preocupante uma vez que os agrotóxicos podem estar sendo acumulados nas águas subterrâneas, onde não há condições favoráveis para

degradação das moléculas. E estas águas podem estar sendo consumidas pelo seres humanos, acarretando problemas de saúde pública.

2.3.2.3 - Classificação Toxicológica

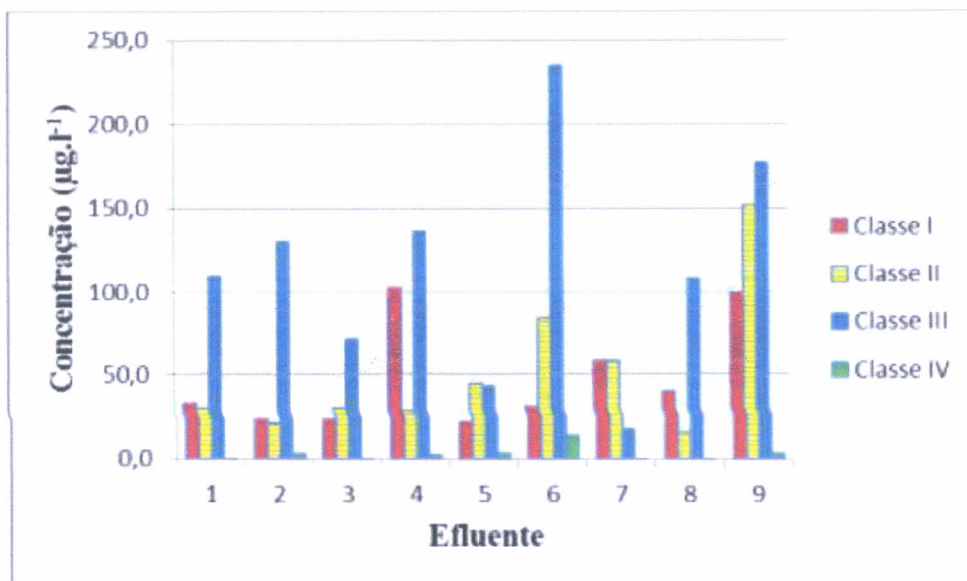
Pela análise da Figura 9, observa-se que 48% dos princípios ativos se enquadram na classe toxicológica III (produto pouco tóxico), este resultado indica que a maioria dos pesticidas utilizados na produção de uvas do Vale do São Francisco em Petrolina-PE, não oferece alto risco à saúde dos trabalhadores durante a manipulação direta ou indireta dos agrotóxicos. Entretanto, todas classes toxicológicas estão presentes nos 9 efluentes.

Figura 9 – Distribuição das classes toxicológicas por princípio ativo



Na Figura 10, observa-se que a classe IV (produto praticamente não tóxico) apresenta-se pelo baixo uso. O efluente 6 caracteriza-se por apresentar maior uso da classe III, seguido do efluente 9. O efluente 9 caracteriza-se por apresentar maior uso da classe II. Os efluentes 4 e 9 caracterizam-se por apresentar maior uso da classe I.

Figura 10 – Distribuição das classes toxicológicas por soma das concentrações

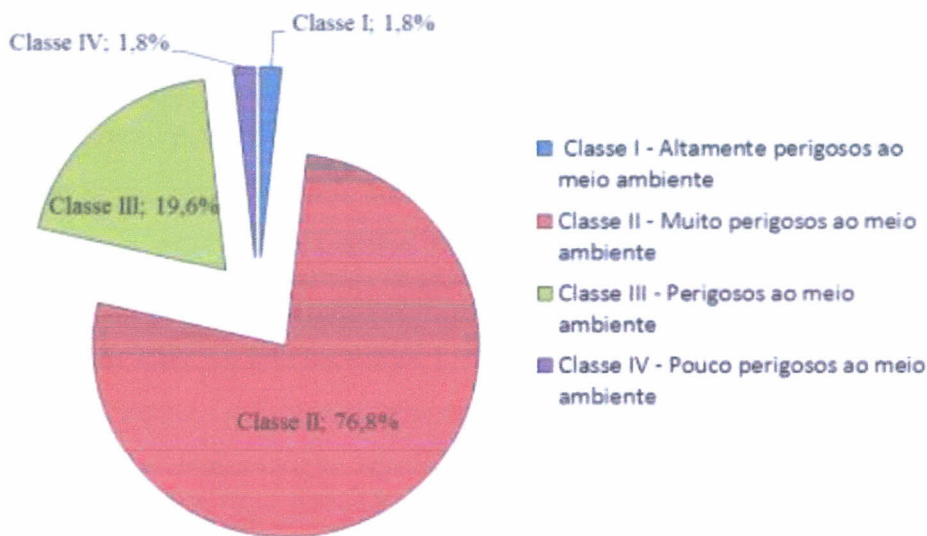


2.3.2.4 - Classificação Ambiental

Os efluentes coletados nas 9 fazendas foram utilizados para representar as sobras de pulverizações e água das lavagens de equipamentos oriundos da produção de uva da região do Vale do São Francisco em Petrolina-PE.

Na Figura 11, pode-se observar a classificação ambiental dos princípios ativos encontrados nos 9 efluentes. Dentre os compostos analisados, 1,8% estão na classe I (produtos altamente perigosos ao meio ambiente), 76,8% estão na classe II (produtos muito perigosos ao meio ambiente), 19,6% estão na classe III (produtos perigosos ao meio ambiente) e 1,8% estão na classe IV (produtos pouco perigosos ao meio ambiente). A predominância de produtos na classe II (muito perigoso ao meio ambiente) é preocupante e deve ser alvo de estudos sobre a utilização e manejo destes agrotóxicos pelos produtores da região.

Figura 11 – Distribuição dos princípios ativos por classe ambiental



2.3.3 Avaliação da toxicidade do efluente real

Os testes de toxicidade com *Artemia salina* foram aplicados para avaliar a toxicidade dos efluentes coletados em 9 fazendas produtoras de uva na região de Petrolina-PE. Os resultados são expressos em termos de concentração efetiva que imobiliza 50% dos organismos durante um período de 48 horas (CE_{50-48h}).

A Tabela 5 mostra que os resultados dos testes de toxicidade com os efluentes reais indicaram uma concentração efetiva (CE_{50}) que variou de 0,45 a 17,83 % da solução teste. Comparando os efluentes, observa-se que naqueles marcados com “x”, houve diferença significativa entre eles. Assim por exemplo, pode-se dizer, com 95% de certeza, que a toxicidade do efluente 1 é maior que a dos efluentes 5, 6 e 7, já que os intervalos de confiança não se sobrepõem. Podemos afirmar também que os efluentes 2 e 8 não diferem dos demais, pois não há diferença significativa entre eles.

Contudo, efluente 9 apresenta-se como o mais tóxico, pois a menor concentração testada (1,75%) imobilizou todos organismos-testes, ficando impossibilitado de fazer a análise estatística. O baixo valor de CE_{50-48h} do Efluente 9 provavelmente se deva às concentrações relativamente altas de inseticida-acaricidas e fungicidas que contém. Algumas destas substâncias são extremamente tóxicas para artemias segundo a classificação de toxicidade dada pela Agencia de Proteção Ambiental de Estados Unidos, com valores de CE_{50-48h}

inferiores a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (USEPA, 1985). Assim por exemplo, Hernando *et al.* (2005) e Venkateswara *et al.* (2007) relataram nesses organismos-teste valores de CE_{50-48h} equivalentes a $2 \times 10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$ para o inseticida diclorvos e de $0,385 \text{ mg.L}^{-1}$ para o inseticida clorpirifos, respectivamente. Este último está presente nos efluentes por nós avaliados. O composto carbofurano provavelmente esteja contribuindo bastante para alta toxicidade desses efluentes, já que segundo o relatório da USEPA (2004), a CE_{50-24h} para *Artemia salina* é de $1,83 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

Deve-se considerar também que provável antagonismo entre as moléculas possa estar ocorrendo devido à ação tóxica combinatória dos princípios ativos (Marking, 1985), já que alguns efluentes com alta concentração de inseticida-acaricidas e fungicidas não se apresentaram tão tóxicos.

O efluente 5 mostra-se como o menos tóxico com a CE_{50} igual a 17,83%. Embora constatado-se essa evidência, o exame dos intervalos de confiança para os valores de (CE_{50}) revelou sobreposição com outros efluentes, isto indica a inexistência de diferença significativa para $\alpha = 0.05$. Entretanto, estes resultados corroboram com a maior e menor soma dos agrotóxicos nos efluentes, onde o efluente 9 tem $430,097 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ e o efluente 5 tem $112,762 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (Tabela 3).

Observa-se ainda, que embora o efluente 3 tenha uma das menores somas de agrotóxicos ($125,133 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$), a CE_{50} é apenas 0,45%. Isto pode ser justificado pela maior concentração do inseticida-nematicida carbofurano ($0,180 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) que é altamente tóxico para invertebrados aquáticos (IUPAC, 2014). Esses resultados indicam a necessidade de um estudo isolado com cada um dos princípios ativos encontrados nos efluentes.

Tabela 5 - Ordem decrescente de toxicidade dos efluentes para *A. salina* e diferença significativa relativa deste efeito ($p < 0,05$)

Efluente	Soma das Concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	CE_{50-48h}^*	Intervalo de confiança (95%)	Efluente								
				1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	430,097	<1,75	-				x	x	x	x		
3	125,133	0,45	0 – 1,59				x	x	x	x		
1	173,613	2,23	0,72 – 3,46					x	x	x		
4	269,704	2,80	2,16 – 3,56			x		x	x	x		x
2	178,674	5,68	0 – 11,79									
6	362,727	7,44	4,72 – 10,56	x		x	x					x
8	164,980	9,08	0 – 19,55									
7	134,775	15,33	7,20 – 23,90	x		x	x					x
5	112,762	17,83	9,12 – 27,29	x		x	x					x

* valores em % de solução-teste.

2.4 Conclusão

Os efluentes estudados apresentaram ampla variação nas características físico-químicas, podendo serem considerados como substâncias contaminantes ao meio ambiente. De acordo com este estudo o tratamento mais indicado para maioria dos efluentes é o biológico, embora outras caracterizações precisem ser realizadas, o que necessitará de estudos específicos para o tratamento de cada efluente.

Foram encontrados 60 princípios ativos nos efluentes analisados, com maior frequência para os fungicidas e inseticidas. Produtos com a classe toxicológica III (produto pouco tóxico) e classe ambiental II (muito perigoso ao meio ambiente) são os mais utilizados.

O efluente 9 apresentou a maior soma das concentração dos princípios ativos (430,097 $\mu\text{g.l}^{-1}$), com destaque para o acefato, clorpirifós, deltametrina, imidacloprido, atrazina, carbendazin, famoxadona e fenarimol entre as maiores concentrações.

Todos efluentes apresentaram toxicidade ao microcrustáceo *Artemia salina*. A concentração efetiva (CE_{50}) variou de 0,45 a 17,83% da solução teste. Os resultados demonstraram que há necessidade de se fazer um tratamento dos efluentes antes de lançá-los no solo ou em corpos d'água.

Agradecimentos

Ao Instituto Federal do Sertão PE, ao ITEP e à Embrapa Semiárido, pela oportunidade de execução desta pesquisa cedendo suas instalações e apoio técnico. Aos produtores do Vale do São Francisco em Petrolina-PE, por permitirem as coletas de efluentes em suas fazendas.

Referências

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - WATER ENVIRONMENT FEDERATION, Washington, DC, USA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 22th edition, 2012.

CAMPO, J. *et al.*. **Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins**. Journal of Hazardous Materials. 263P, p. 146–157, 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/variaveis.pdf>>. Acesso em: 07 fev. 2014.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). Resolução N° 396. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente. 2008. 13 p.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). Resolução N° 430. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente. 2011. 09 p.

COSTA, Carla Regina; Olivi, Paulo; Botta, Clarice M. R. e Espindola, Evaldo L. G. **A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação**. Quim. Nova, Vol. 31, No. 7, 1820-1830, 2008

CZUCZWAR, M.; Kis, J.; Potasinski, A.; Turski, W.A.; Przesmycki, K. **Isobolographic analysis of interaction between vigabatrin and banclofen in the formalin test in mice**. Polish J. Pharmacol, v. 53, p. 527-530. 2001.

EC – European Community; Council Directive 98/83/EC of 1998 on the quality of water intended for human consumption, Official Journal L 330, 05/12/1998, p. 0032-0054. Community legislation in force – document 398L0083 (1998).

GEBLER, L. **Pontos de abastecimento de pulverizadores agrícolas: Uma revisão comparando modelos em uso.** Campina Grande, PB. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 15, n. 11, p. 1180-1185, 2011.

HATTAB, Mariam T. Al; GHALY, Abdel E. **Disposal and Treatment Methods for Pesticide Containing Wastewaters: Critical Review and Comparative Analysis.** Journal of Environmental Protection, 2012, 3, 431-453. [doi:10.4236/jep.2012.35054](https://doi.org/10.4236/jep.2012.35054)

HERNANDO, M.D., Ferrer, I., Aguera, A., Fernanadez-Alba, A.R. **Evaluation of Pesticides in Wastewaters. A Combined (Chemical and Biological) Analytical Approach.** The Handbook of Environmental Chemistry . Vol. 5, Part O: 53– 77. 2005.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Pesticide Properties DataBase (PPDB). Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/projects/ppdb/index.htm>>. Acesso em: 15 ago. 2014.

KOCK-SCHULMEYER et al.. **Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact.** Science of the Total Environment. 458–460, p. 466–476, 2013.

LEILSON, C. G.; PATRÍCIA, C. S. L.; JOSÉ, M. S. **Caracterização Fenológica e Produtiva da Variedade de Uva Supeior Seedless Cultivada no Vale do São Francisco.** Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 24, n. 2, p. 552-554, agosto 2002.

MANUGISTICS STATGRAPHICS PLUS: version 5.1 for Windows. Rockville, 2001.

MARKING, L.L. **Toxicity of chemical mixtures.** In: Rand, G.M., Petrocelli, S.R. (Eds.) Fundamentals of Aquatic Toxicology: Methods and Application. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, p.164-176. 1985.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria Nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2011

PIMENTEL et al.. **O Uso de *Artemia* sp. como Organismo-Teste para Avaliação da Toxicidade das Águas Residuárias do Beneficiamento da Castanha de Caju Antes e Após Tratamento em Reator Biológico Experimental.** J. Braz. Soc. Ecotoxicol., v. 6, n. 1, p. 15-22, 2011. doi: 10.5132/jbse.2011.01.003

SILVA, Diecson Ruy Orsolin; Avila, Luis Antonio; Agostinetto, Dirceu; Bundt, Angela Da Cas; Primel, Ednei Gilberto e Caldas, Sergiane Souza. **Ocorrência de Agrotóxicos em Águas Subterrâneas de Áreas Adjacentes a Lavouras de Arroz Irrigado.** Quim. Nova, Vol. 34, No. 5, 748-752, 2011

SOUZA, R. T. ; PALLADINI, L.A. 2005. **Sistema de Produção de Uva de Mesa no Norte do Paraná.** Embrapa Uva e Vinho. Sistema de Produção, 10. ISSN 1678-8761 Versão Eletrônica. Dez. 2005. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Uva/MesaNorteParana/index.htm> / >. Acesso em: 30 abr. 2012.

SPSS. INC., 14.0 for Windows Evaluation Version [Computer program]; SPSS. Inc., 2005.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Hazard Evaluation Division. Standard evaluation procedure: acute toxicity test for freshwater invertebrates.** Washington, D.C., 1985. 12 p. Disponível em: <http://nepis.epa.gov>. Acesso em: 18 fev. 2014.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Office of Pesticide Programs. Carbofuran. Analysis of Risks to Endangered and Threatened Salmon and Steelhead . Environmental Field Branch Office of Pesticide Programs . 69 p. 2004.

VANHAECKE, P. et al.,. **Proposal for a short term toxicity test with *Artemia nauplii***. *Ecotoxicology and environmental safety*, 5:382-387. 1981

VENKATESWARA, J. R.; P. Kavitha; N. M. Jakka; V. Sridhar; P. K. Usman. **Toxicity of Organophosphates on Morphology and Locomotor Behavior in Brine Shrimp, *Artemia salina***. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 53, 227–232 (2007).

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – v. 1: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Departamento de Eng. San. E Ambiental – UFMG. Belo Horizonte, 240 p., 1995.

3 - CAPÍTULO 2

Estudo da fotodegradação de imidacloprido e tebuconazol por radiação solar e avaliação da toxicidade

Almir Costa Amorim Junior, Edna Santos de Barros, Claudio M. Jonsson, Thaís M. Yamada Ferraz, Paula Tereza Souza e Silva, Eden Cavalcanti de Albuquerque Júnior

Resumo

Os agrotóxicos são substâncias químicas utilizadas como insumo indispensável na agricultura convencional, a fim de prevenir, controlar e combater pragas e doenças que atacam as culturas. Entretanto, se não forem aplicados e manejados corretamente, podem causar danos à saúde humana e contaminação do meio ambiente. As sobras de caldas de pulverizações e a água da lavagem de materiais e equipamentos geram efluentes que precisam ser estudados para prevenir danos ao meio ambiente. O objetivo deste estudo foi avaliar a ação da fotólise, empregando radiação solar, na degradação de efluentes contaminados com os agrotóxicos tebuconazol e imidacloprido usados na cultura da uva (*Vitis vinifera*). Para avaliar o efeito da fotólise foram preparados, e expostos à radiação solar, efluentes com caldas de pulverização e com sobras de água de lavagem de materiais e equipamentos. Neste contexto, avaliou-se a degradação de dois efluentes preparados com um produto comercial contendo 200 g.l⁻¹ (20% m/v) de imidacloprido e outro produto comercial contendo 200 g.l⁻¹ (20% m/v) de tebuconazol. O experimento com o tebuconazol teve a duração de 36 horas de exposição à radiação solar, e com o imidacloprido teve a duração de 156 horas. As concentrações foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC/UV-vis). Foram realizadas as caracterizações físico-químicas dos dois efluentes nos tempos inicial (To) e final (Tf) de cada experimento. O estudo mostrou que não houve degradação do tebuconazol e o imidacloprido degradou até 99,04%. Testes de toxicidade sobre *Artemia salina* também indicaram que o tratamento com fotólise foi eficiente na redução da toxicidade. O estudo da degradação destes agrotóxicos utilizando produto comercial é pioneiro na região.

Palavras-chave: Tebuconazol, Imidacloprido, Fotólise, toxicidade

Abstract

Pesticides are chemical substances used as essential input in conventional agriculture, in order to prevent, control and combat pests and diseases that attack crops. However, if not handled and applied properly, can cause harm to human health and environmental contamination. Wastewater generated by the washing of agricultural equipment and disposal of unused pesticides in application generate effluents that need to be studied to prevent damage to the environment. The aim of this study was to evaluate the effect of photolysis, employing solar radiation, on degradation of effluents contaminated with pesticides tebuconazole and imidacloprid used in the culture of the grape (*Vitis vinifera*). To evaluate the effect of photolysis were prepared and exposed to solar radiation, effluent with spray solution and with leftover water from washing materials and equipment. In this context, we evaluated the degradation of two effluents prepared with a commercial product containing 200 g.l⁻¹ (20% v /v) imidacloprid and another commercial product containing 200 g.l⁻¹ (20% v /v) Tebuconazole. The experiment with tebuconazole lasted 36 hours of exposure to solar radiation, and imidacloprid had a duration of 156 hours. The concentrations were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC / UV-vis). Physical-chemical characterizations were carried out with both effluent in starting time (To) and the final time (Tf) for each experiment. The study showed no degradation of tebuconazole and imidacloprid degraded by 99.04%. Toxicity tests on *Artemia salina* also indicated that treatment with photolysis was effective in reducing toxicity. The study of degradation of these pesticides using commercial product is a pioneer in the region.

Keywords: Tebuconazole, Imidacloprid, photolysis, toxicity

3.1 Introdução

O uso de agrotóxicos para o controle de pragas e doenças nas culturas é uma prática muito utilizada na agricultura, porém o impacto ambiental causado por estes produtos tem sido uma grande preocupação dos produtores, ambientalistas e consumidores em geral. Uma das preocupações é o local de preparação das caldas de pulverização e abastecimento de pulverizadores, neste ponto é onde são feitas as lavagens de equipamentos e descartadas as sobras de caldas, gerando efluentes contaminados com agrotóxicos que são lançados no meio

ambiente, podendo contaminar o solo e as águas superficiais e subterrâneas. Além disso, as Nações Unidas estimam que menos de 1% de todos pesticidas usados na agricultura alcançam as culturas (KITSIOU, 2009).

O descarte destes efluentes pode ser realizado no solo de cultivo, em tanques de concreto ou plástico, em leitos de evaporação e sobre compostagem. Porém, estes métodos não são seguros, pois poderá ocorrer lixiviação que alcance fontes de água superficial e subterrânea. Atualmente, são usados alguns tratamentos para estes efluentes, tais como, incineração, oxidação Fenton, hidrólise, adsorventes inorgânicos, adsorventes orgânicos, carbono ativado, ozonização/ radiação UV, compostagem e fitorremediação (PROTZMAN, 1999; HUSTON e PIGNATELLO, 1999; LOPEZ-ALVAREZ, 2011; HATTAB, 2012).

Alguns produtores de frutas do Vale do São Francisco (Petrópolis - PE) preocupados com esta situação construíram tanques de concreto para realizar o descarte destes efluentes. Estes efluentes ficam expostos à ação da fotólise e da evaporação, considerando que a região apresenta altas temperaturas e baixa umidade relativa do ar. Segundo Gebler (2007), a recomendação de construção de tanques para este fim, orienta que a área deve ficar descoberta para proporcionar a degradação por fotólise. Porém, não foi encontrado nenhum relato de avaliação destes tanques na região.

No Vale do Rio Pardo – Rio Grande do Sul, foi desenvolvido um estudo para analisar a fotodegradação de pesticidas utilizados no sistema *float* de cultivo de mudas de fumo, que é um sistema que usa tanques rasos para colocação de bandejas de isopor. No estudo foi simulado em laboratório, a degradação dos agrotóxicos metalaxil, iprodione e imidacloprido, utilizando os métodos de fotólise e fotoperoxidação (SCHNEIDER *et al.*, 2009). Segundo Hall (1984), um teste de eficácia em um tanque aberto de concreto, onde foi analisada a decomposição de 45 agrotóxicos por 5 meses, concluiu que a biodegradação desses produtos foi um sucesso e o tanque não vazou nem poluiu o ar. Porém, o sistema foi muito grande e complicado para a maioria dos produtores.

Processos de Oxidação Avançados (POAs) também tem sido estudados como alternativas para o tratamento desses efluentes, principalmente em relação à sua eficiência na degradação e mineralização frente aos compostos orgânicos. Os POAs são caracterizados pela formação do radical hidroxila, HO•, de tempo de vida curto, capaz de oxidar e destruir grande variedade de poluentes orgânicos em água e em efluentes devido ao seu elevado potencial padrão de oxidação (MALATO, 2000; YASSUMOTO, 2009; HOLT *et al.*, 2012; LAOUFI e

BENTAHAR, 2014; CHEN *et al.*, 2014.). Entre os principais processos de produção de radical hidroxila estão a fotólise, a fotocatalise e a oxidação com ar, com peróxido de hidrogênio e ozônio. A fotólise é um processo que envolve a interação da radiação ultravioleta com as moléculas causando sua dissociação em fragmentos (BRITO; RANGEL, 2008), sendo um dos principais processos de degradação que afeta o destino dos agrotóxicos em um ambiente aquático (NAVARRO *et al.*, 2009). Vários estudos de fotólise na degradação de agrotóxicos são encontrados na literatura (TEIXEIRA e CANELA, 2007; MALATO *et al.*, 2001; ROJAS e GIRALDO, 2011; ORELLANA-GARCIA *et al.*, 2014; SEVILLA-MORÁN *et al.*, 2014).

Atualmente, além dos tratamentos, testes de toxicidade tem sido requeridos para avaliar a toxicidade do efluente após o tratamento, com o objetivo de minimizar o impacto ambiental e avaliar a eficiência dos tratamentos. *Artemia salina* é um microcrustáceo que tem sido muito usado em testes de toxicidade por apresentarem vantagens como fácil manutenção em condições de laboratório, fácil aquisição no mercado, fácil eclosão dos cistos e boa reprodutividade dos testes (PIMENTEL, 2011). Na literatura, encontram-se vários estudos de análise da toxicidade de resíduos de agrotóxicos utilizando a *Artemia salina* (SONG e BROWN, 2006; RAO *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2013; COSTA *et al.*, 2008; OSTERBERG *et al.*, 2012; PELEGRINI *et al.*, 2011; SEGURA *et al.*, 2008).

Entre os agrotóxicos utilizados na cultura da uva, o Tebuconazol e o Imidacloprido (Figura 12 e Tabela 6) são amplamente usados nas culturas frutícolas da região do Vale do São Francisco (Petrolina-PE) para o combate a pragas e doenças que diminuem o rendimento das áreas plantadas e perdas da produção.

O Tebuconazol é um fungicida sistêmico do grupo químico triazol. É eficiente contra o míldio (*Uncinula necator*), uma das principais doenças que afeta cultura da uva (*Vitis vinifera*). O Tebuconazol é persistente no solo e apresenta baixa a moderada mobilidade, desse modo possui baixo risco de contaminação das águas subterrâneas. Porém o tebuconazol tem sido encontrado em córregos, águas residuais e lagos em concentrações que alcançam até $9,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (HERRERO-HERNANDEZ *et al.*, 2011).

Figura 12. Estrutura química do tebuconazol e imidacloprido

Tebuconazol

Imidacloprido

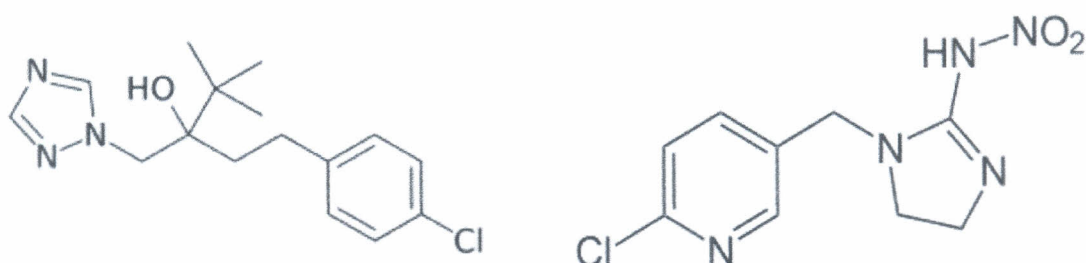


Tabela 6. Propriedades físico-químicas do tebuconazol e imidacloprido

	Tebuconazol	Imidacloprido
Fórmula Molecular	$C_{16}H_{22}ClN_3O$	$C_9H_{10}ClN_5O_2$
Solubilidade em água ($mg.L^{-1}$)	36	610
Massa molecular ($g.mol^{-1}$)	307,82	255,66
Kh ($Pa\ m^3\ mol^{-1}$)	1.00×10^{-5}	1.7×10^{-10}
Constante de Dissociação (pKa a 25°C)	5.0	Não aplicável
Pressão de Vapor (mPa a 25°C)	1.3×10^{-03}	4.0×10^{-07}

Fonte: IUPAC, 2014

O Imidacloprido é um inseticida sistêmico que pertence ao grupo dos neonicotinóides, geralmente é usado para controlar insetos sugadores. Na cultura da uva (*Vitis vinifera*) é usado principalmente para combater os tripses (*Selenothrips rubrocinctus*), uma praga que ataca a cultura durante a fase de florescimento. Devido a alta toxicidade, solubilidade alta e estabilidade em água, este pesticida tem sido uma preocupação ambiental (PATIL *et al.*, 2014).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a degradação de efluentes contaminados com os agrotóxicos imidacloprido e tebuconazol usando a fotólise solar. Os resultados foram verificados por meio da degradação e mineralização dos agrotóxicos eliminados e mineralizados, e para corroborar com os resultados, testes de toxicidade também foram desenvolvidos durante o experimento.

3.2 Metodologia

Neste estudo foi avaliado o comportamento de efluentes sintéticos contaminados com alguns dos principais princípios ativos encontrados em efluentes de resto de calda de pulverização de agrotóxicos empregados nas fazendas de uva na região de Petrolina-PE. Foram escolhidos o inseticida Imidacloprido e o fungicida Tebuconazol por serem, de acordo com as informações dos responsáveis técnicos, utilizados com frequência nas fazendas visitadas e por terem sido identificados com frequência nas análises dos efluentes.

3.2.1 Materiais

Para realização dos experimentos de fotólise foram utilizados um produto comercial contendo 200 g.l⁻¹ (20% m/v) de Imidacloprido e 900 g.l⁻¹ (90% m/v) de ingredientes inertes e outro produto comercial contendo 200 g.l⁻¹ (20% m/v) de Tebuconazol e 740 g.l⁻¹ (74% m/v) de ingredientes inertes. As soluções padrões de imidacloprido obtida de Dr. Ehenstorfer GmbH e de tebuconazol obtida de FLUKA Analitical / SIGMA-ALORICH, solventes Álcool Metílico grau HPLC (CH₃OH) obtidos da DINÂMICA Química Contemporânea Ltda e o Diclorometano (CH₂Cl₂) obtido da VETEC Química Fina para utilização nas análises do HPLC

3.2.2 Experimento fotólise

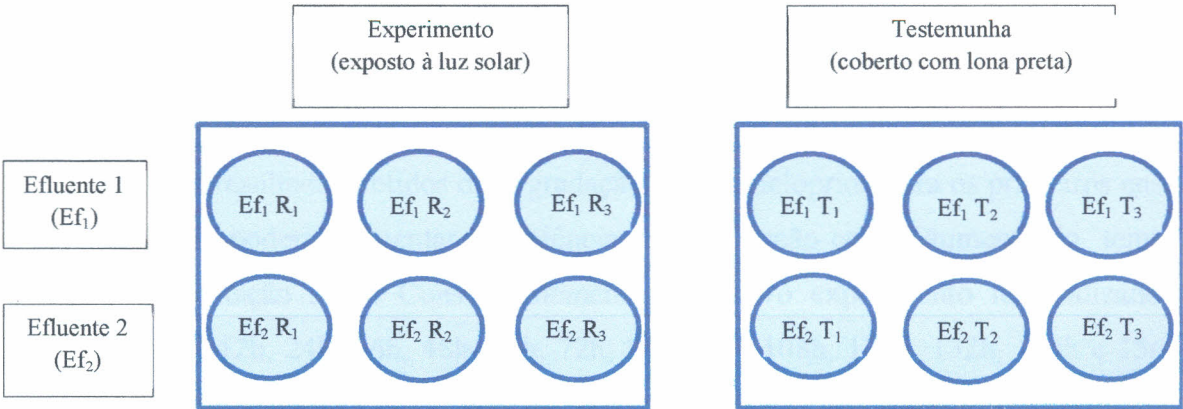
O experimento de fotólise foi realizado em duas etapas distintas, primeiro com o tebuconazol e depois com imidacloprido. Em cada uma das etapas foi realizado o seguinte procedimento:

Para o fungicida tebuconazol, utilizou-se a água do canal de irrigação e um produto comercial com a concentração de 200 g.l⁻¹ (20% m/v) de tebuconazol e 740 g.l⁻¹ (74% m/v) de ingredientes inertes na preparação de dois efluentes (Efluente 1 e Efluente 2). Para o Efluente 1 foi preparado uma solução na concentração de 200 mg.l⁻¹ seguindo a dosagem recomendada do fabricante para a cultura da uva e o Efluente 2 foi preparado uma solução na concentração de 10 mg.l⁻¹ simulando a calda da lavagem dos equipamentos usados pelas empresas nas pulverizações de agrotóxicos.

Foram utilizados seis frascos abertos (capacidade para 15 litros, 28 cm de diâmetro, área superficial de 615,75 cm², 30 cm de altura, cor preta) para cada efluente, sendo três

expostos à radiação solar direta e três cobertos com uma lona plástica preta, que serviram como testemunhas. Em cada reator, foram colocados 10 litros de efluente. Utilizou-se um delineamento experimental com 2 amostras (Ef_1 e Ef_2) e 3 repetições (R_1 , R_2 e R_3). O mesmo delineamento foi repetido para as amostras testemunhas. A disposição do experimento é apresentada na Figura 13 e 14.

Figura 13 - Esquema da disposição dos reatores



Legenda: Ef = Efluente, R = Repetição, T = Testemunha.

Figura 14 – Disposição do experimento de fotólise



Fonte: Almir Junior (2014)

Figura 15 – Coleta das amostras dos efluentes



Fonte: Almir Junior (2014)

Com o inseticida imidacloprido foi realizado o mesmo procedimento, sendo utilizado um produto comercial com a concentração de 200 g.l^{-1} (20% m/v) de imidacloprido e 900 g.l^{-1} (90% m/v) de ingredientes inertes. Para o Efluente 1, foi preparado uma solução com a

concentração de 50 mg.l^{-1} e o para o Efluente 2 uma solução com a concentração de $2,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

Para determinação da cinética de fotodegradação do Tebuconazol e Imidacloprido, amostras dos efluentes foram agitadas e coletadas dos reatores, em volumes de 50 ml. As coletas foram realizadas nos tempos 0', 15', 30', 1h, 2h, 4h, 6h, 8h, 12h, 24h e 36h de exposição à radiação solar direta. Foram coletadas 11 amostras em triplicata e analisadas no HPLC/UV-Vis. Para as análises físico-química e teste de toxicidade foram coletados volumes de 500 ml dos efluentes, nos tempos 0' (tempo inicial) e 36h (tempo final). As amostras das testemunhas foram agitadas e coletadas nos tempos 0' e 36h. A água do canal de irrigação também foi coletada e submetida à caracterização físico-química e agrotóxicos (Figura 15).

Após os resultados obtidos da degradação do Imidacloprido para os primeiros ensaios, observou-se que poderia aumentar a eficiência de degradação com o aumento do tempo na exposição à radiação solar. Consequentemente, um novo experimento foi realizado nos tempos: 0', 6h, 12h, 24h, 36h, 48h, 60h, 72h, 84h, 96h, 108h, 120h, 132h, 144h e 156h de exposição à radiação solar. Foram coletadas 15 amostras em triplicata e analisadas no HPLC/UV-Vis.

3.2.3 Caracterização físico-química

Na caracterização físico-química, utilizaram-se as amostras dos efluentes coletadas nos tempos inicial (T_0) e final (T_f) de cada experimento. As variáveis monitoradas foram: COT (mg.L^{-1}), pH, temperatura ($^{\circ}\text{C}$), condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$) e turbidez (NTU). Essas análises foram realizadas segundo metodologia do *Standard Methods Analysis Water and Wastewater* (APHA, 2012).

3.2.4 Determinação de Tebuconazol

A extração do tebuconazol em água foi realizada utilizando 10 ml da amostra, aos quais foi adicionado 1 ml de diclorometano (DCM), seguido de agitação em Vortex por 1 min. Após a extração as amostras foram centrifugadas a $2.100g$ por 2 min. Uma alíquota de 700 μL do extrato sobrenadante foi retirada e transferida para um vial de 2 ml. Esses procedimentos foram repetidos por mais 2 vezes. O extrato combinado foi totalmente evaporado sob fluxo de N_2 e, posteriormente, retomado em 1 ml de metanol.

A análise de tebuconazol foi realizada através da injeção de 10 µL do extrato em um cromatógrafo líquido modelo Alliance 2695 da marca Waters, utilizando detector UV/Vis modelo 2489 da marca Waters. Na Tabela 7 estão apresentadas as condições analíticas de operação do HPLC/UV-Vis. A concentração de tebuconazol nas amostras analisadas foi expressa mg L⁻¹ de água. Os limites de detecção e quantificação do método foram de 10 e 30 µg L⁻¹, respectivamente.

Tabela 7 - Parâmetros Cromatográficos utilizados na determinação do tebuconazol.

Coluna	Waters Sunfire™ C18 5 µm - 4,6x150 mm
Volume de injeção	10 µL
Temperatura do forno	30°C
Temperatura da amostra	OFF
Fase móvel	Isocrático - 20% Água e 80% Metanol
Fluxo	1 ml min ⁻¹
Detector	UV
Comprimento de onda	230 nm

3.2.5 Determinação de Imidacloprido

A extração do imidacloprido foi realizada utilizando 10 ml da amostra de água, aos quais foi adicionado 1 ml de diclorometano (DCM), seguido de agitação em Vortex por 3 min. Após a estação as amostras foram centrifugadas a 2.100 g por 2 min. Uma alíquota de 700 µL do extrato sobrenadante foi retirada e transferida para um vial de 2 ml. O extrato foi totalmente evaporado sob fluxo de N₂ e posteriormente, retomado em 1 ml de metanol.

A análise de imidacloprido foi realizada através da injeção de 10 µL do extrato em um cromatógrafo líquido modelo Alliance 2695 da marca Waters, utilizando detector UV/Vis modelo 2489 da marca Waters. Na Tabela 8 estão apresentadas as condições analíticas de operação do HPLC/UV-Vis. A concentração de imidacloprido nas amostras analisadas foi expressa mg L⁻¹ de água. Os limites de detecção e quantificação do método foram de 11 e 34 µg L⁻¹, respectivamente.

Tabela 8 - Parâmetros Cromatográficos utilizados na determinação do imidacloprido.

Coluna	Waters Sunfire™ C18 5 µm - 4,6x150 mm
Volume de injeção	10 µL
Temperatura do forno	30°C
Temperatura da amostra	OFF
Fase móvel	Isocrático - 50% Água e 50% Metanol
Fluxo	0,6 ml min ⁻¹
Detector	UV
Comprimento de onda	270 nm

3.2.6 Parâmetros Meteorológicos

Os dados referentes à intensidade da radiação solar global, temperatura e umidade relativa empregados no experimento foram obtidos junto a rede meteorológica da Embrapa Semiárido, Estação Agrometeorológica Automática da Fazenda Timbaúba, localizada no município de Petrolina-PE nas coordenadas 09° 13’ S, 40° 29’ W. Para medidas da radiação global utilizou-se o equipamento piranômetro SP Lite 2 , Marca : Kipp e Zonen.

3.2.7 Avaliação da Toxicidade

Os bioensaios de toxicidade aguda deste estudo utilizaram nauplios do microcrustáceo *Artemia salina* como organismo-teste. Os testes foram realizados com os efluentes inicial e final após o tratamento da fotólise. Sete concentrações de cada efluente filtrado (100%; 50%; 25%; 12,5%; 6,25%; 3,12% e 1,56%) e uma testemunha (0,00%) composta apenas de solução salina, foram utilizadas nos testes de toxicidade. As diluições dos efluentes foram realizadas usando solução salina preparada com água destilada e sal marinho, da marca Natural Ocean, na concentração de 25 g.l⁻¹.

Os cistos de *Artemia* foram colocados para eclodir em frascos Erlenmeyer de 500 ml com solução salina durante 48 horas. Foi colocado uma bomba de aquário para aeração e deixados sob luz constante (15 W) e temperatura de 25°C.

Utilizou-se um delineamento experimental em blocos, com 4 amostras e 8 concentrações, com três repetições. Foram colocados 30 ml de cada concentração em Becker e adicionados 10 nauplios de *A. salina* em cada recipiente. A contagem dos organismos móveis e imóveis foi realizada após 48 horas. As Artemias foram consideradas imóveis quando não apresentaram qualquer movimento após 10 segundos de observação.

Os resultados de imobilidade foram analisados pelo módulo “Probit Analysis” contido no programa Statgraphics Plus Version 5.1. Diferenças entre valores de EC_{50-48h} foram investigadas através da sobreposição dos intervalos de confiança 83% conforme proposto por Payton et al.. (2003) e Alston et al.. (2005).

3 Resultados e Discussão

3.3.1 Análise físico-química

3.3.1.1 Análise físico-química dos efluentes de Tebuconazol

Na Tabela 9, encontram-se os resultados das análises físico-química dos efluentes de tebuconazol. Observou-se que o pH dos efluentes, tempos inicial e final, variaram de 7,26 a 6,95 para o efluente 1 e 7,30 a 7,07 para o efluente 2. O pH permaneceu próximo à neutralidade, e não apresentou grandes variações.

Os valores da temperatura dos efluentes 1 e 2, tempo inicial, foram observados no início do experimento às 6 horas (26° C) do dia 12/03/2014, e novamente observados no tempo final, às 18 horas (32,5° C) do dia 14/03/2014, quando finalizou o experimento.

Tabela 9 – Análise físico-química dos efluentes contaminados com tebuconazol

EFLUENTES	EF ₁ T ₀	EF ₁ T _f	EF ₂ T ₀	EF ₂ T _f
pH	7,26±0,10	6,95±0,23	7,30±0,08	7,07±0,09
Temperatura (°C)	26,00±0,00	32,50±0,00	26,00±0,00	32,50±0,00
C.E. ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	80,30±0,10	158,35±8,95	84,53±4,57	96,85±7,95
Turbidez (NTU)	620,00±3,00	64,63±1,69	8,15±0,00	6,86±0,20

Legenda: EF – efluente, T₀ - tempo inicial, T_f – tempo final

A condutividade no Efluente 1 foi de $80,30 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ no tempo inicial e $158,35 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ no tempo final, apresentou uma variação positiva de 97,72%. No Efluente 2, a condutividade inicial foi $84,53 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e finaliza com $96,85 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, variação positiva de 14,57%. De acordo com IUPAC (2014), o tebuconazol tem baixa dissociação (Tabela 6), portanto o aumento na condutividade dos efluentes pode ter sido ocasionado pela dissociação de ingredientes inertes que representam 74% do produto comercial, considerando que não houve degradação do princípio ativo.

Os valores de turbidez apresentados para o Efluente 1 variaram de 620,00 para 64,63 NTU, uma variação negativa de 89,57%. Segundo Sehnem (2009), produto comercial como

tebuconazol causa turbidez quando entra em contato com a fase aquosa. Por este motivo, pode-se justificar a alta turbidez no tempo inicial do Efluente 1. No Efluente 2, a turbidez variou de 8,15 para 6,86 NTU, ocorrendo uma redução de 15,82%. Esses dados também indicam que, possivelmente, os valores de turbidez, dos efluentes 1 e 2, foram influenciados pela ação da fotólise nos ingredientes inertes.

3.3.1.2 Análise físico-química dos efluentes de Imidacloprido

Na Tabela 10, encontram-se os resultados das análises físico-química dos efluentes contaminados por imidacloprido. O pH dos efluentes variaram de 7,41 a 7,50 para o efluente 1 e 7,48 a 7,61 para o efluente 2, pH permaneceu próximo à neutralidade, e não apresentou grandes variações, como foi observado com o efluente contaminado com o tebuconazol.

Tabela 10 – Análise físico-química dos efluentes 1 e 2 contaminados com imidacloprido

EFLUENTES	EF ₁ T ₀	EF ₁ T _f	EF ₂ T ₀	EF ₂ T _f
pH	7,41±0,06	7,50±0,01	7,48±0,02	7,61±0,04
Temperatura (°C)	27,50±0,00	35,00±0,00	27,50±0,00	35,00±0,00
C.E. (μS/cm)	52,37±1,11	89,73±0,62	53,03±0,05	78,70±1,27
Turbidez (NTU)	16,40±2,14	5,95±1,26	4,67±0,35	2,26±0,13

Legenda: EF – efluente, T₀ - tempo inicial, T_f – tempo final

Os valores da temperatura dos efluentes 1 e 2, tempo inicial, foram observados no início do experimento às 12 horas (27,5° C) do dia 23/04/2014, e novamente observados no tempo final às 12 horas (35,0° C) do dia 07/05/2014, quando finalizou o experimento.

A condutividade no Efluente 1 foi de 52,37 μS.cm⁻¹ no tempo inicial e 89,73 μS.cm⁻¹ no tempo final, apresentou uma variação positiva de 71,34%. No Efluente 2, a condutividade inicial foi 53,03 μS.cm⁻¹ e final com 78,70 μS.cm⁻¹, variação positiva de 48,40%. Embora o IUPAC (2014) informa que o imidacloprido não se dissocia a 25°C, os resultados apresentaram um aumento na condutividade dos efluentes. Possivelmente, este aumento pode ter sido ocasionado pela dissociação de ingredientes inertes presentes no produto comercial e pela degradação do princípio ativo, pois a temperatura média do experimento foi de 31,0°C.

Os valores de turbidez apresentados para o Efluente 1 variaram de 16,40 para 5,95 NTU, uma variação negativa de 63,72%. No Efluente 2 a turbidez variou de 4,67 para 2,26 NTU, uma redução de 51,60%. Esses dados indicam que a ação da fotólise influenciou na

redução da turbidez dos efluentes 1 e 2, resultado também encontrado com os efluentes do tebuconazol.

3.3.2 Degradação dos agrotóxicos por fotólise solar

3.3.2.1 Degradação do Tebuconazol

Neste trabalho, a degradação pela ação da radiação solar direta, do produto comercial contendo o ingrediente ativo tebuconazol foi investigada em condições de campo, pelo período de 36 h de exposição à luz solar natural durante 3 dias. Os resultados das análises mostraram que, nestas condições, a fotólise não é eficiente na degradação do tebuconazol presente nos efluentes 1 e 2.

As Tabelas 11 e 12 demonstram que não houve diferença significativa entre as concentrações finais dos efluentes e as respectivas testemunhas que foram expostas à fotólise.

Tabela 11. Análise Descritiva das concentrações de Tebuconazol diluído em calda de aplicação (efluente 1) e exposto à luz solar.

Tempo em Horas	Estatísticas – Valores em (mg.L ⁻¹)						
	Média (n=3)	Desvio padrão	Erro padrão	Intervalo de Confiança 95%		Mínimo	Máximo
				Limite inferior	Limite superior		
0,00	157,6	7,8	4,5	138,2	177,0	149,8	165,4
0,25	157,2	4,3	2,5	146,6	167,8	152,6	161,0
0,50	148,5	7,3	4,2	130,4	166,6	143,6	156,9
1,00	166,1	4,9	2,8	154,0	178,1	161,2	170,9
2,00	176,6	4,3	2,5	165,9	187,3	171,7	179,6
4,00	161,3	0,1	0,1	161,1	161,5	161,2	161,4
6,00	161,6	2,5	1,4	155,5	167,6	159,1	164,0
8,00	177,2	3,5	2,0	168,4	186,0	173,2	179,9
12,00	175,0	7,3	4,2	156,9	193,2	166,7	180,4
24,00	139,2 ^a	8,3	4,8	118,7	159,7	131,0	147,5
36,00	140,9 ^a	1,4	0,8	137,4	144,4	139,5	142,3
Testemunha 36 horas	137,6 ^a	2,1	1,2	132,5	142,6	135,5	139,6

Médias seguidas de letras iguais indicam diferenças não significativas, avaliadas com probabilidade de erro (p) $\leq$ 5% pelo teste de Dunnett, entre os tempos de 24 horas, 36 horas e amostra Controle.

Tabela 12. Análise Descritiva das concentrações de Tebuconazol diluído em calda de lavagem (efluente 2) e exposto à luz solar.

Tempo em Horas	Estatísticas – Valores em (mg.L ⁻¹)						
	Média (n=3)	Desvio padrão	Erro padrão	Intervalo de Confiança 95%		Mínimo	Máximo
				Limite inferior	Limite superior		
0,00	11,0	1,2	0,7	8,0	14,0	10,3	12,4
0,25	13,7	0,2	0,1	13,3	14,0	13,5	13,8
0,50	11,3	0,8	0,4	9,4	13,2	10,6	12,1
1,00	11,0	0,9	0,5	8,7	13,3	10,0	11,8
2,00	11,1	1,0	0,6	8,6	13,6	10,1	12,1
4,00	10,7	0,5	0,3	9,4	11,9	10,2	11,2
6,00	9,7	0,4	0,3	8,6	10,8	9,2	10,0
8,00	10,4	0,7	0,4	8,6	12,1	9,6	11,0
12,00	10,6	1,2	0,7	7,6	13,6	9,5	11,9
24,00	11,5 ^a	0,8	0,5	9,5	13,5	10,9	12,4
36,00	11,7 ^a	0,9	0,5	9,4	14,0	11,1	12,8
Testemunha	11,0 ^a	0,4	0,2	10,0	12,0	10,6	11,4

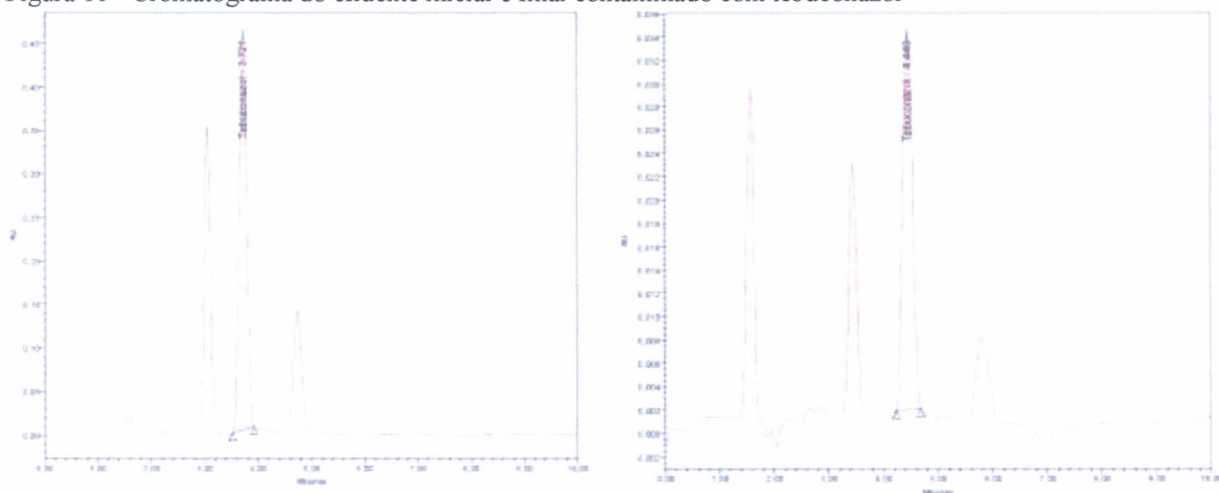
Médias seguidas de letras iguais indicam diferenças não significativas, avaliadas com probabilidade de erro (*p*) ≤ 5% pelo teste de Dunnett, entre os tempos de 24 horas, 36 horas e amostra Controle.

Devi e Murthy (2008) relataram que a degradação fotoquímica do tebuconazol, sob luz solar natural (1200 W.m⁻²), foi muito lenta em amostras de solo, permanecendo 86% do produto inicial após 34 dias de irradiação. Navarro *et al.* (2009), também utilizando solução padrão, observaram que a fotodegradação do tebuconazol em uma solução aquosa com concentração inicial de 98,23%, alcançou a meia-vida do produto após 79,7 minutos exposto à luz solar natural. Prestes *et al.* (2010) observaram que a degradação do tebuconazol por fotólise em solução aquosa é muito lenta, podendo ser negligenciada. Eles utilizaram solução padrão com 99,7% de pureza em experimentos realizados com 0,7; 1,1; 1,4; 1,8; 2,3 e 3,0 mW cm⁻².

3.3.2.2 Cromatografia tebuconazol

Na Figura 16, encontram-se os cromatogramas do efluente inicial (t- 0h) e efluente final (t-36h), como pode ser observado não houve uma redução na intensidade do cromatograma. A metodologia para análise do tebuconazol permitiu atingir o LD de 22 µg/L e LQ de 68 µg/L e foi obtido uma boa recuperação variando de (84,3 a 107,7%), dentro faixa aceitável que é de 70 a 120% (Ribani, 2004).

Figura 16 - Cromatograma do efluente inicial e final contaminado com tebuconazol



3.3.2.3 Degradação do Imidacloprido

Após os resultados das análises pode-se observar que os efluentes 1 e 2, ao longo dos 15 dias com 156 horas de exposição à luz solar direta, em condições de campo, tiveram grande redução da sua concentração inicial com o processo de fotólise. Nota-se nas Figuras 17 e 18, a tendência de degradação do imidacloprido presente nos efluentes submetidos à fotólise. Para o efluente 1 apresentou um decaimento representado pela equação linear $y = -0,08x + 19,52$ com $R=0,93$; e para o efluente 2 representado pela equação composta $y = 1,11 \cdot 0,97^x$ com $R=0,95$.

Ambas as equações demonstram uma tendência de queda do princípio ativo presente nos efluentes, sendo que o efluente 1 (mais concentrado) e o efluente 2 (menos concentrado) apresentaram 74% e 99% de degradação, respectivamente (Tabela 8). Estes resultados indicam que a degradação do efluente menos concentrado foi maior que o efluente mais concentrado. É importante notar que a percentagem de degradação do efluente 1 poderia aumentar se houvesse um acréscimo no tempo do experimento. Para as amostras testemunhas que ficaram no escuro sem exposição ao sol não houve degradação.

Figura 17. Modelagem estatística referente à degradação do ativo Imidacloprido diluído em calda para pulverização (efluente 1) e exposto à luz solar. Concentração em mg.L^{-1} .

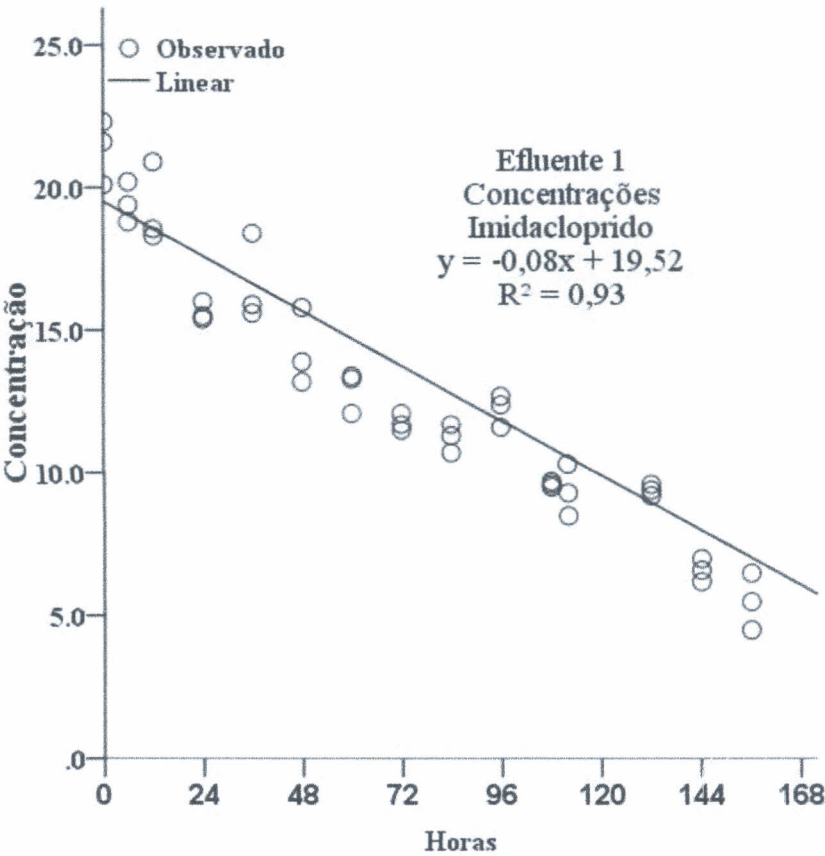


Figura 18. Modelagem estatística referente à degradação do ativo Imidacloprido diluído em calda de lavagem (efluente 2) e exposto à luz solar. Na equação Asterisco (*) = x. Concentração em mg.L⁻¹.

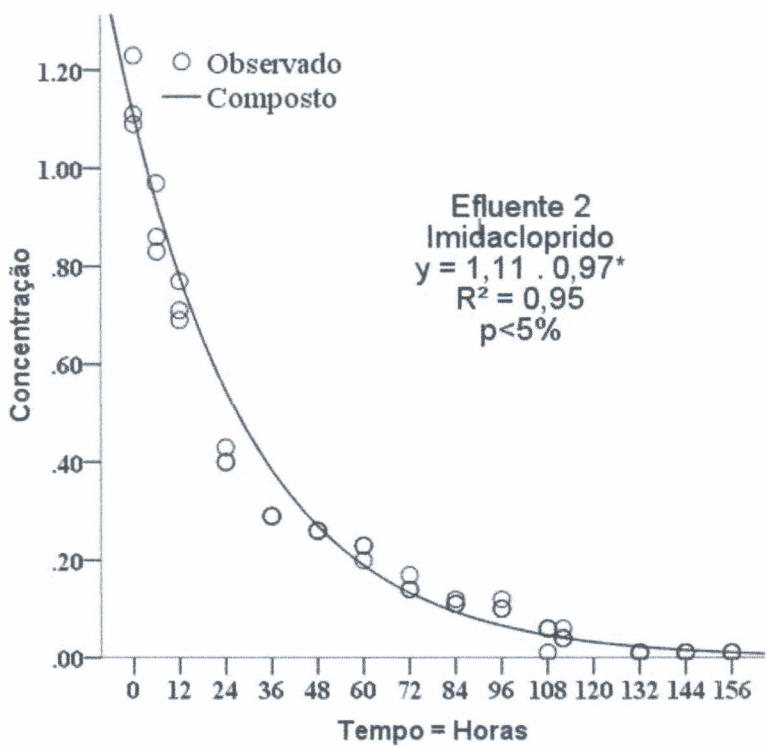


Tabela 13: Percentagem de degradação dos efluentes contaminados com imidacloprido após 156 horas de exposição à radiação solar.

Efluente	% de degradação
1	74%
2	99%

Moza (1998), utilizando solução padrão de Imidacloprido (99,9%), observou uma degradação de 90% após 4 horas de irradiação sob lâmpadas de mercúrio de 125 W. Thuyet *et al.* (2011), usando solução padrão ($\geq 99\%$), relataram a fotodegradação do imidacloprido, onde a concentração do produto decaiu de 58,8 para 6,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ após 3 dias de exposição sob luz solar natural. Outro estudo da degradação do imidacloprido utilizando lâmpada de 450W, relata que após 40h de fotólise, aproximadamente 95% do produto foi degradado (DING *et al.*, 2011). Zambar *et al.* (2012) também observaram, em um experimento de degradação fotocatalítica com TiO_2 , que a solução com o imidacloprido degradou 98,8% em 2 horas.

Em comparação com outros estudos, observou-se neste estudo que a degradação do produto comercial foi mais lenta que a degradação de soluções preparadas com solução padrão, provavelmente pela interferência de outros ingredientes inertes que compõem a

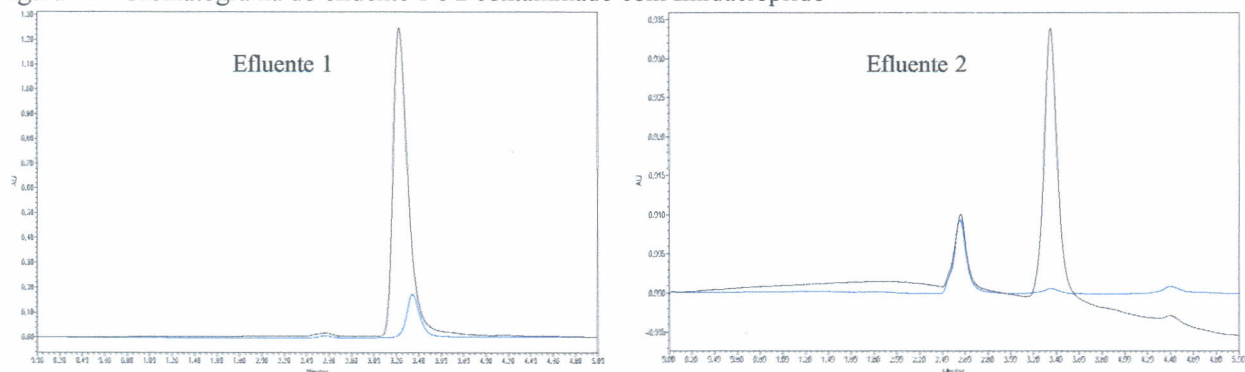
solução do produto comercial. Não foi encontrado outros trabalhos que relatem a degradação do tebuconazol e imidacloprido, por fotólise natural, utilizando-se produto comercial.

Os testes foram realizados, através do programa SPSS for Windows Evaluation Edition – 14.0 (SPSS. INC., 2005), conforme recomendações de Maroco (2003) considerando a probabilidade de erro (p) menor ou igual ($\leq$) a 5 %. Desenvolveram-se os testes de modelagem por regressão das concentrações dos produtos ativos em função de cada Tempo de exposição ao meio ambiente, para os quais, inicialmente foram avaliadas onze curvas de estimação, optando-se pela de maior determinante ao quadrado (R^2) e com a menor probabilidade de erro apontada pela Análise de Variância (Anova) - teste F, com os resultados expressos graficamente em conjunto com as respectivas equações geradas. Em seguida, os dados foram descritos estatisticamente considerando as médias de leitura por tempo, os desvios e erros padrão, intervalos de confiança e valores mínimos e máximos.

3.3.2.4 Cromatografia imidacloprido

Os registros dos cromatogramas do efluente 1 e do efluente 2 (Figura 19), mostraram que houve redução na intensidade dos cromatogramas. A metodologia para análise do imidacloprido permitiu atingir o LD de 11 $\mu\text{g/L}$ e LQ de 34 $\mu\text{g/L}$ e foi obtido uma boa recuperação variando de (75 a 86,9%), também dentro faixa aceitável que é de 70 a 120% (Ribani, 2004).

Figura 19 - Cromatograma do efluente 1 e 2 contaminado com Imidacloprido



3.3.2.5 Cinética da Degradação do Imidacloprido

As Figuras 20 e 21 apresentam as curva de decaimento dos efluentes 1 e 2 do imidacloprido durante o processo de fotólise, estas podem ser descritas como reações cinéticas de 1ª ordem com relação a suas concentrações.

Figura 20 – Cinética de primeira ordem para degradação do efluente 1 do experimento com Imidacloprido

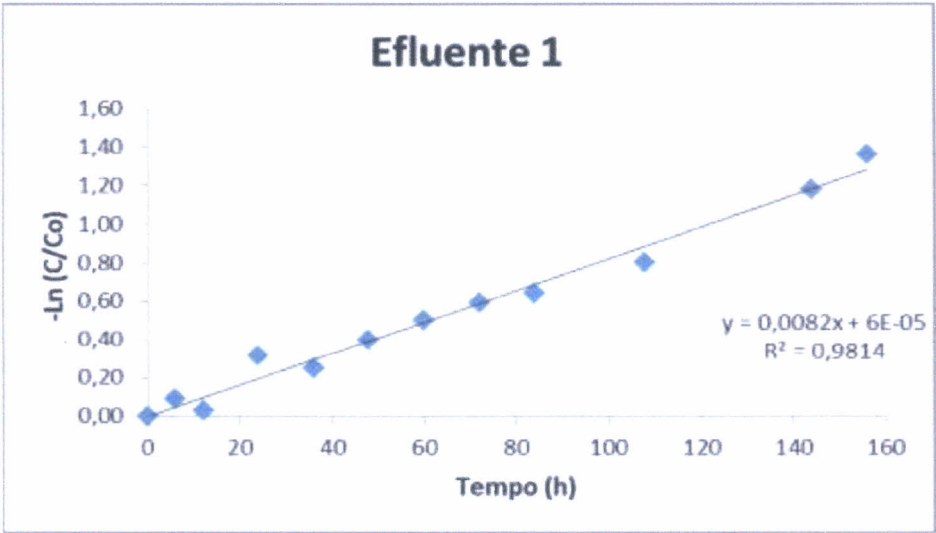
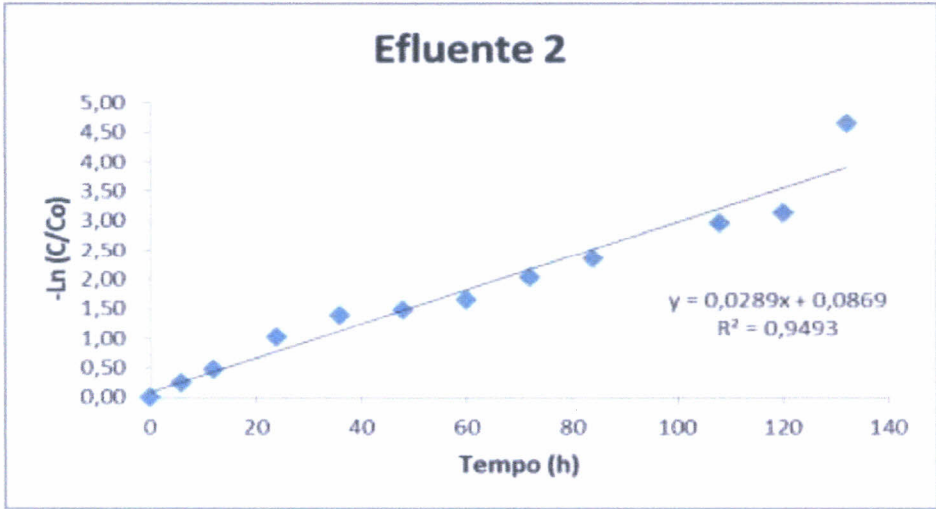


Figura 21 – Cinética de primeira ordem para degradação do efluente 2 do experimento com Imidacloprido



As taxas constantes de degradação, k (em hora^{-1}), foram determinadas do modelo da inclinação de $-\ln(C/C_0) = f(t(\text{hora}))$, onde C_0 e C são as concentrações dos efluentes de

imidacloprido nos tempos 0 e *t*. Para ter um melhor conhecimento da degradação, também é apresentado o tempo necessário para reduzir em 50%, tempo de meia vida (*t* ½), as concentrações iniciais do imidacloprido nos efluentes 1 e 2. Os resultados estão apresentados na tabela 14.

Tabela 14 – Taxas da cinética de primeira ordem (*k*) e tempos de meia vida (*t* ½) dos efluentes 1 e 2 de imidacloprido

	<i>k</i> (h ⁻¹)	<i>t</i> ½ (h)
Efluente 1	0,0082	84,53
Efluente 2	0,0289	23,98

As constantes de velocidade (*k*) foram determinadas graficamente, sendo respectivamente 0,0082 e 0,0289 h⁻¹ para o efluente 1 e 2, mostrando a diferença cinética entre os dois efluentes, onde o efluente 1, mais concentrado, teve uma velocidade de reação menor que o efluente 2, menos concentrado. Consequentemente, o tempo de meia vida (*t* ½) do efluente 2 foi 23,98 horas, enquanto o (*t* ½) foi 84,53 horas.

3.3.2.6 Análise do Carbono Orgânico Total (COT)

Para avaliar a mineralização durante a fotólise, a análise do COT foi realizada (M. TAMIMI, 2008). Neste estudo, a análise do COT também foi usada como parâmetro para avaliar a degradação dos agrotóxicos estudados. Os valores apresentados na Tabela 15 mostram que não houve redução do COT nos dois efluentes do tebuconazol, ratificando os dados de degradação apresentados nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 15 – Carbono Orgânico Total (COT) nos efluentes 1 e 2 contaminados com tebuconazol

EFLUENTES	EF ₁ To	EF ₁ T _f	EF ₂ To	EF ₂ T _f
COT(mg.L ⁻¹)	360,50±12,67	359,43±23,89	23,93±1,32	23,49±3,88

A análise do COT para o imidacloprido também foi usada como parâmetro para avaliar a mineralização. Nos resultados apresentados na Tabela 16, foi observado uma mineralização de 12,95% do COT no efluente 1 e de 20,46% no efluente 2. Estes resultados indicam que o COT foi influenciado pela ação da fotólise no efluente. Trolli (2007), utilizando solução padrão de pesticidas, obteve mineralização de 74% do COT em uma mistura com os pesticidas metalaxil, iprodione e imidacloprido submetido à fotólise com

lâmpadas de vapor de mercúrio. Observa-se neste trabalho que a mineralização do produto comercial é mais lenta que a solução padrão.

Tabela 16 – Carbono Orgânico Total (COT) nos efluentes 1 e 2 de imidacloprido

EFLUENTES	EF ₁ To	EF ₁ T _f	EF ₂ To	EF ₂ T _f
COT(mg.L ⁻¹)	29,17±1,01	25,39±1,49	4,69±0,21	3,73±0,39

A Tabela 17 mostra uma comparação entre a degradação e a mineralização do COT nos efluentes de imidacloprido. Dentro das 156 horas do experimento, para o efluente 1 a mineralização do COT foi 12,95% enquanto a degradação foi de 74,22%, e no efluente 2 a mineralização do COT foi de 20,46% e a degradação foi de 99,04%. Como pode ser visto, a degradação foi muito mais rápida que a mineralização do COT neste estudo de fotólise. Segundo Zambar *et al.* (2012), é conhecido na literatura que a taxa de mineralização é usualmente mais lenta que a taxa de degradação de pesticidas. Eles realizaram um estudo da degradação fotocatalítica com TiO₂, onde a mineralização de COT do imidacloprido foi 19,1% e a degradação 98,8%.

Tabela 17 – Comparação entre a degradação e a mineralização do Carbono Orgânico Total (COT) nos efluentes 1 e 2 de imidacloprido

	Efluente 1	Efluente 2
Mineralização (%)	12,95	20,46
Degradação (%)	74,22	99,04

3.3.3 Dados Meteorológicos

Os dados meteorológicos obtidos na Estação Agrometeorológica Automática da Fazenda Timbaúba (09° 13' S, 40° 29' W), apresentam nas Figuras 22 e 23 o comportamento da radiação solar global média, e nas Figuras 23 e 24 mostram as medidas de temperatura durante os experimentos. Os registros de radiação solar foram feitos por períodos de 12 horas por dia, iniciando às 6h e finalizando às 18 horas.

Figura 22 – Radiação Solar Global média para o experimento com Tebuconazol

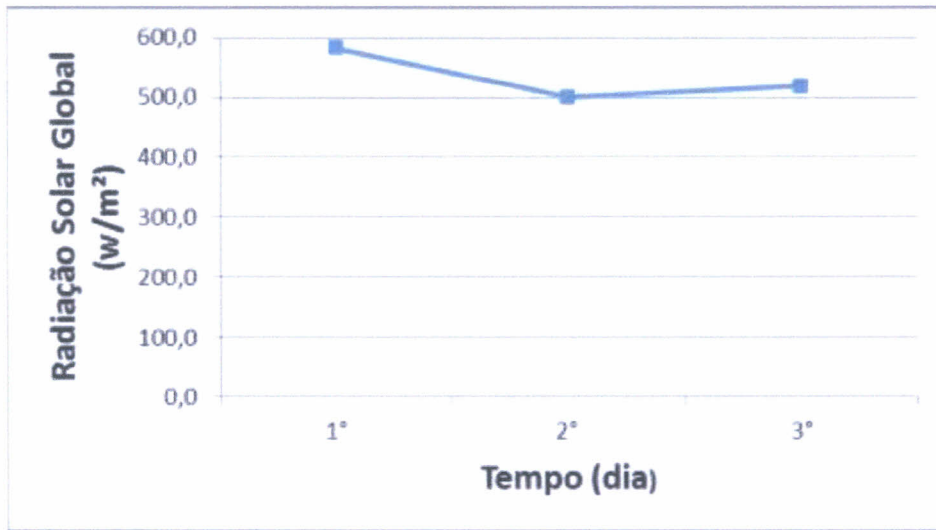
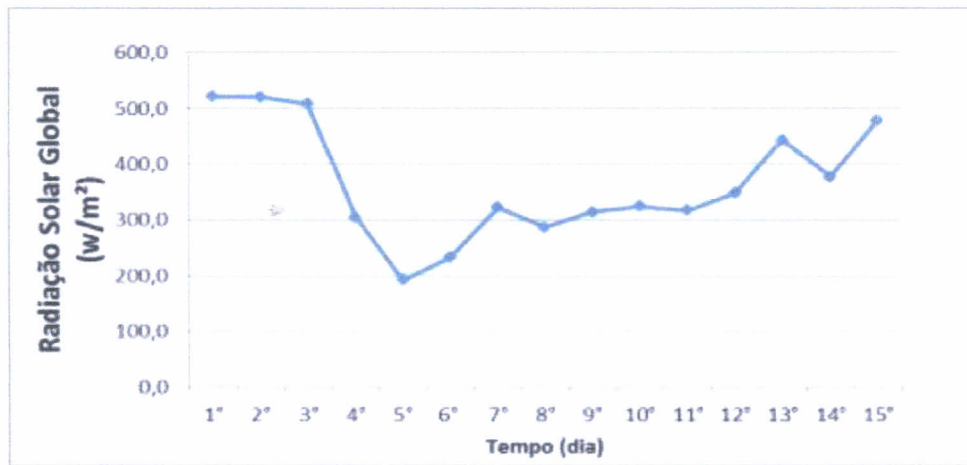


Figura 23 – Radiação Solar Global média para o experimento com Imidacloprido



Durante o experimento com o tebuconazol, a radiação solar global média ($n=3$) foi $533,33 \text{ w/m}^2$, chegando a atingir a mínima de $4,35 \text{ w/m}^2$ e a máxima de $1007,00 \text{ w/m}^2$, e no experimento com o imidacloprido a radiação solar global média foi $366,31 \text{ w/m}^2$, chegando a atingir a mínima de $0,80 \text{ w/m}^2$ e a máxima de $930,00 \text{ w/m}^2$. Entre outras pesquisas, Trolli (2007) utilizou lâmpadas de 250 W para fotólise de solução padrão do imidacloprido em 10 horas. Ding (2011) utilizou lâmpada de 450 W para degradar o 95% do imidacloprido após 40 horas.

A temperatura do ar também foi monitorada durante os períodos dos experimentos. Na Figura 24, estão os dados de temperatura obtidos durante o estudo da degradação do tebuconazol, a temperatura média foi 27,6 °C. E na figura 25, estão os dados de temperatura obtidos durante estudo do imidacloprido, a temperatura média foi 24,5 °C.

Figura 24 – Temperatura média do ar para o experimento com Tebuconazol

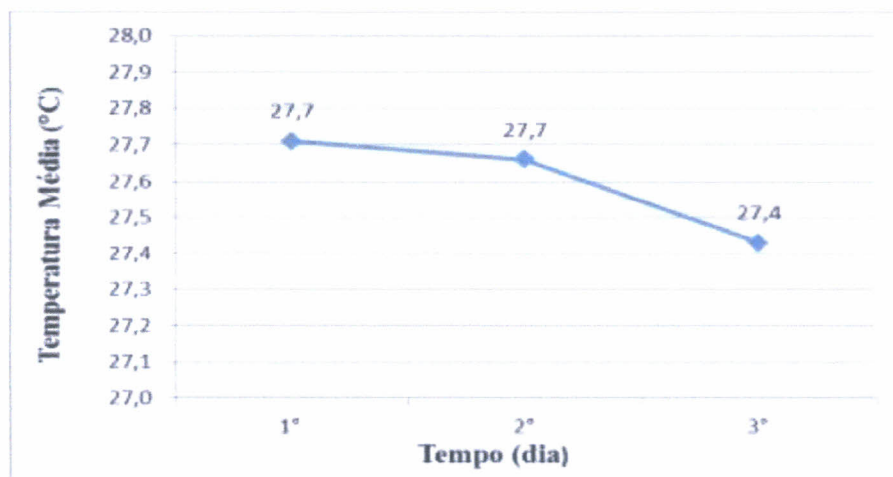
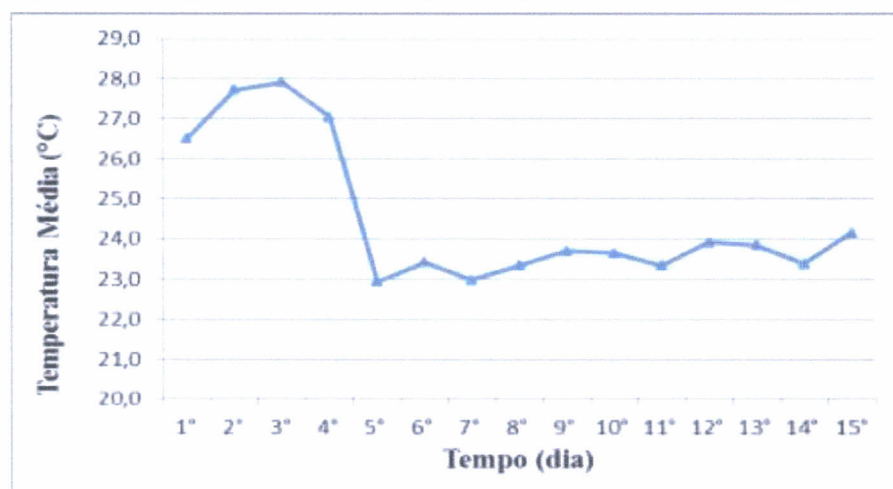


Figura 25 – Temperatura média do ar para o experimento com Imidacloprido



3.3.4 Avaliação da Toxicidade

Os testes de toxicidade com *Artemia salina* foram aplicados para avaliar a toxicidade dos efluentes contaminados com tebuconazol e imidacloprido após a exposição à radiação solar.

3.3.4.1 Toxicidade do Tebuconazol

Na Tabela 18, estão apresentados os valores da toxicidade obtidos nos testes realizados com os efluentes 1 (Ef1) e 2 (Ef2) do tebuconazol, tempo inicial e final, após a exposição à radiação solar por um período de 36 horas. Os resultados são expressos em termos de concentração efetiva que imobiliza 50% dos organismos durante um período de 48 horas (CE_{50-48h}).

Tabela 18 – Toxicidade dos efluentes contaminados com Tebuconazol para *A. salina*.

Efluente	CE _{50-48h} (% concentração)	Intervalo de Confiança 83%
EF ₁ To	1,39	1,11 – 1,66
EF ₁ T _f	1,69	1,41 – 1,96
EF ₂ To	24,05	20,33 – 28,60
EF ₂ T _f	32,67	26,56 – 39,96

Legenda: EF – efluente, T0 - tempo inicial, Tf – tempo final

A Tabela 18 mostra um aumento de 21,58% no valor da CE_{50-48h} do efluente 1 após a fotólise. Para o efluente 2, o aumento da CE_{50-48h} foi de 35,84%. Estes resultados indicam uma evidência quanto a ação da fotólise na redução da toxidade do efluente contaminado com um produto comercial contendo tebuconazol. Entretanto, como não houve degradação do principio ativo, possivelmente esta redução deve-se à dissociação dos ingredientes inertes que representam 80% do produto comercial.

Apesar de ter-se constatado essa evidência, o exame dos intervalos de confiança para os valores de EC_{50-48h} revelou sobreposição dos mesmos. Isto indica a inexistência de diferença significativa para $\alpha = 0.05$ quanto à toxicidade dos efluentes antes e depois dos tratamentos.

3.3.4.2 Toxicidade do Imidacloprido

Testes semelhantes foram realizados com realizados com os efluentes 1 (Ef₁) e 2 (Ef₂) do imidacloprido expostos à radiação solar por um período de 156 horas.

A Tabela 19 mostra uma redução de 12,61% no valor da CE_{50-48h} do efluente 1 após a fotólise, que não é estatisticamente significativa. Para o efluente 2, houve um aumento da CE_{50-48h} de 47,14%. Estes últimos resultados indicam uma forte evidência quanto a redução da toxidade do imidacloprido pela fotólise realizada em efluentes de sobra de pulverizações e de águas de lavagens de equipamentos usados nestas pulverizações. Observa-se que os intervalos de confiança referentes aos efluentes Ef₂ não mostraram sobreposição dos mesmos, indicando diferença significativa na redução da toxicidade após o tratamento, para $\alpha = 0,05$. Estes resultados estão de acordo com estudos realizados por Segura et al. (2008) onde relataram que a toxicidade do imidacloprido diminuiu após tratamento realizado com foto-Fenton. Vários tratamentos realizados por Kitsiou *et al.* (2009) utilizando TiO₂ e foto-Fenton apresentaram a diminuição da toxicidade do imidacloprido.

Tabela 19 – Toxicidade dos efluentes contaminados com Imidacloprido para *A. salina*.

Efluente	CE _{50-48h} (% concentração)	Intervalo de Confiança 83%
EF ₁ To	46,23	39,20 – 55,23
EF ₁ Tf	40,40	33,07 – 49,68
EF ₂ To	38,73	31,36 – 47,99
EF ₂ Tf	56,99	50,16 – 65,63

Legenda: EF – efluente, T0 - tempo inicial, Tf – tempo final

3.4 Conclusão

Os resultados mostraram que a ação da fotólise, sob luz solar, é um método eficiente na degradação do inseticida imidacloprido e irrelevante na degradação do fungicida tebuconazol.

Para o imidacloprido, a taxa de degradação foi influenciada pela concentração do produto, o efluente menos concentrado tem uma constante de velocidade (*k*) da reação cinética de primeira ordem maior que o efluente mais concentrado.

Estudos mostraram que a toxicidade do efluente com menor concentração de imidacloprido foi reduzida significativamente pela a ação da fotólise. Pois, após este

tratamento, foi necessário aumentar a concentração do efluente em aproximadamente 1,5 vezes para obter imobilidade em 50% da população de *A. salina*.

Considerando que as condições meteorológicas da região são favoráveis a ação da fotólise, e observando os resultados deste trabalho, conclui-se que os tanques de evaporação utilizados na região do Vale do São Francisco podem ser eficientes na degradação do imidacloprido e negligenciados na degradação do tebuconazol. Entretanto, será necessário que ocorra novos estudos para avaliar a eficiência da fotólise nos demais produtos utilizados na região. Este tratamento pode ser uma solução viável para amenizar os problemas ambientais, além de ter um custo baixo quando comparado com outros tipos de tratamentos.

Agradecimentos

Ao IF Sertão PE, ao ITEP e à Embrapa Semiárido, pela oportunidade de execução desta pesquisa. Aos produtores Tania Bené e Carlos Augusto Alencar, por cederam suas fazendas para a realização dos experimentos. À Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF) por ceder as instalações do Instituto de Pesquisa em Substâncias Bioativas (IPESB) para as análises de agrotóxicos.

Referências

ALSTON, D.G.; RANGEL, D.E.N.; LACEY, L.A.; GOLEZ, H.G.; KIM, J.J.; ROBERTS, D.W. **Evaluation of novel fungal and nematode isolates for control of *Conotrachelus nenuphar* (Coleoptera: Curculionidae) larvae**. *Biological Control*, 35, 163-171, 2005

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - WATER ENVIRONMENT FEDERATION, Washington, DC, USA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 22th edition, 2012.

CHEN *et al.*. **Photodecomposition of dimethyl phthalate in an aqueous solution with UV radiation using novel catalysts**. *Desalination and Water Treatment*. 52 (2014) 3377–3383.

COSTA, C. R. e OLIVEIRA, P. **A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação.** Química Nova, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

DEVI, L. G. e MURTHY, B. N. **Characterization of Mo Doped TiO₂ and its Enhanced Photo Catalytic Activity Under Visible Light.** Catal Lett, v. 125, p. 320–330, 2008. DOI 10.1007/s10562-008-9568-4

DING, Tao; JACOBS, David; LAVINE, K. **Liquid chromatography-mass spectrometry identification of imidacloprid photolysis products.** Microchemical Journal, v.99, p. 535-541, 2011.

ESTEVEZ, F.A. **Fundamentos de limnologia.** Rio de Janeiro: FINEP/Interciência. p. 575, 1998.

GEBLER, Luciano. **Recomendações para a construção, manutenção e segurança de pontos de abastecimento de pulverizadores para a Produção Integrada de Maçãs no Brasil.** Comunicado Técnico n 52. Embrapa Uva e Vinho. Bento Gonçalves RS. 2007.

HALL, C. V. **“Pesticide Waste Disposal in Agriculture,” Treatment and Disposal of Pesticide Wastes,** v. 3, p. 27-36, 1984.

HATTAB, Mariam T. Al; GHALY, Abdel E. **Disposal and Treatment Methods for Pesticide Containing Wastewaters: Critical Review and Comparative Analysis.** Journal of Environmental Protection, v. 3, p. 431-453, 2012. [doi:10.4236/jep.2012.35054](https://doi.org/10.4236/jep.2012.35054)

HERRERO-HERNANDEZ, E. et al.. **Field-scale dissipation of tebuconazole in a vineyard soil amended with spent mushroom substrate and its potential environmental impact.** Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 74, p. 1480–1488, 2011.

HOLT, E. *et al.*. **Formation of dioxins during exposure of pesticide formulations to sunlight.** Chemosphere, v. 88, p. 364–370, 2012.

HUSTON, P. L. e Pignatello, J. J. **Degradation of Selected Pesticide Active Ingredients and Commercial Formulations in Water by the Photo-Assisted Fenton Reaction.** Wat. Res., v. 33, n. 5, p. 1238±1246, 1999.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Pesticide Properties DataBase (PPDB). Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/projects/ppdb/index.htm>>. Acesso em: 15 ago. 2014.

KITSIOU, V. *et al.*. **Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of insecticide imidacloprid in aqueous solutions.** Applied Catalysis B: Environmental v. 86, p. 27-35, 2009.

LAOUFI, N. A. e Bentahar, F. **Pesticide removal from water suspension by UV/TiO₂ process: a parametric study.** Desalination and Water Treatment, v. 52, p. 1947–1955, 2014.

LOPEZ-ALVAREZ, B. *et al.*. **Solar photocatalytical treatment of carbofuran at lab and pilot scale: Effect of classical parameters, evaluation of the toxicity and analysis of organic by-products.** Journal of Hazardous Materials, v. 191, p. 196–203, 2011.

MALATO, S. *et al.*. **Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 25, p. 31–38, 2000.

MALATO, S. *et al.*. **Degradation of Imidacloprid in Water by Photo-Fenton and TiO₂ Photocatalysis at a Solar Pilot Plant: A Comparative Study.** Environmental Science & Technology, v. 35, p. 4359-4366, 2001.

MAROCO, J. **Análise estatística – com utilização do SPSS.** Lisboa: Ed. Sílabo, 2003.

MOZA, P.N.; Hustert, K.; Feicht, E.; Kettrup, A. **Photolysis of Imidacloprid in Aqueous Solution.** GSF - National Research Center for Environment and Health, Institute for Ecological Chemistry. Chemosphere, v. 36, n. 3, p. 497-502, 1998.

M. TAMIMI *et al.*. **Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system.** Separation and Purification Technology, v. 61, p. 103-108, 2008.

NAVARRO, S. *et al.*. **Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight.** Journal of Hazardous Materials, v. 172, p. 1303–1310, 2009.

ORELLANA-GARCÍA, F. **Photodegradation of Herbicides with Different Chemical Natures in Aqueous Solution by Ultraviolet Radiation. Effects of Operational Variables and Solution Chemistry.** Chemical Engineering Journal. v. 255, p. 307-315, 2014.

OSTERBERG, J. S. *et al.*. **Acute toxicity and sub-lethal effects of common pesticides in post-larval and juvenile blue crabs, *Callinectes sapidus*.** Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, v. 424–425, p. 5–14, 2012.

PATIL, P.N. *et al.*. **Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation.** Ultrasonics Sonochemistry, v. 21, p. 1770–1777, 2014.

PAYTON, M.E.; GREENSTONE, M.H.; SCHENKER, N. **Overlapping confidence intervals or standard error intervals: What do they mean in terms of statistical significance?** Journal of Insect Science, v.3, p. 34, 2003.

PELEGRINI, M. D. B. *et al.*. **Efeito de Inseticidas Usados na Aquicultura sobre a Atividade Enzimática de Organismos Aquáticos Bioindicadores.** 5º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica - CIIC 2011. Campinas, SP.

PIMENTEL, M. F. **O Uso de *Artemia* sp. como Organismo-Teste para Avaliação da Toxicidade das Águas Residuárias do Beneficiamento da Castanha de Caju antes e após Tratamento em Reator Biológico Experimental.** J. Braz. Soc. Ecotoxicol., v. 6, n. 1, p. 15-22, 2011.

PRESTES, T. H.; Gibbon, D. O. e Lansarin, M. A. **Degradação Fotocalítica do Fungicida Tebuconazole em Solução Aquosa.** *Quim. Nova*, v. 33, n. 4, p. 798-801, 2010.

PROTZMAN, R. S. *et al.*. **Treatment of Formulated Atrazine Rinsate by Agrobacterium Radiobacter Strain J14a in a Sequencing Batch Biofilm Reactor.** *Wat. Res.* v. 33, n. 6, p. 1399-1404, 1999.

RAO J. V. *et al.*. **Toxicity of Organophosphates on Morphology and Locomotor Behavior in Brine Shrimp, *Artemia salina*.** *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 53, p. 227-232, 2007.

RIBANI, M. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** *Química Nova*, 27, 771-780, 2004.

SCHNEIDER R. de C. de S *et al.*. **Photodegradation of Pesticides in Float System Effluent from Tobacco Plantation.** *Latin American Applied Research*, p. 367-373, 2009.

SEGURA, C. *et al.*. **Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 679-686, 2008.

SEVILLA-MORÁN, B. **Aqueous photodegradation of sethoxydim herbicide: Qtof elucidation of its by-products, mechanism and degradation pathway.** *Science of the Total Environment*, v. 472, p. 842-850, 2014.

SILVA, M. S. G. M. *et al.*. **Uso Potencial da Brita e Argila na Redução da Toxicidade de Efluentes da Aquicultura contendo Diflubenzuron.** III Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais. São Pedro, SP. 2013.

SONG, M. Y. e BRONW, J. J. **Influence of Fluctuating Salinity on Insecticide Tolerance of Two Euryhaline Arthropods.** *Journal of Economic Entomology*, v.99, n. 3, p. 745-751, 2006.

SPSS. INC., 14.0 for Windows Evaluation Version [Computer program]; SPSS. Inc., 2005.

TEIXEIRA, S. C. G. e CANELA, M. C. **Degradação do Pesticida Padron® por Processos Fotoquímicos utilizando Luz Artificial e Solar.** Química Nova, v. 30, n. 8, p. 1830-1834, 2007.

THUYET, Q. D. et al.. **Photodegradation of Imidacloprid and Fipronil in Rice-Paddy Water.** Bull Environ Contam Toxicol., v. 86, p. 548–553, 2011.

TROLLI, Bruna Vallandro. **Fotodegradação de Pesticidas Presentes em Efluente Líquido do Sistema FLOAT de Plantio de Mudras de Fumo.** Santa Cruz do Sul: o autor, 2007. 101 f. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, 2007.

YASSUMOTO, L.; Monezi, N. M.; Takashima, K. **Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H₂O₂ /UV.** Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 30, n. 2, p. 117-124, jul./dez. 2009.

ZANBAR, Romina *et al.*. **Photocatalytic degradation with immobilized TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin.** Chemosphere, v. 89, p. 293-301, 2012.

7. CONCLUSÕES GERAIS

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, foi possível concluir que:

- Os efluentes contaminados com agrotóxicos advindos das sobras de caldas de pulverizações e das águas da lavagem de materiais e equipamentos, apresentam características físico-químicas variadas de acordo com as atividades de cada empresa;
- A alta concentração de agrotóxicos apresentada nas análises indica o potencial de contaminação ambiental dos efluentes, tendo os fungicidas com maior ocorrência e concentração;
- A definição de um tratamento para este tipo de efluente depende da avaliação individual do efluente gerado em cada empresa;
- A fotólise solar como alternativa de tratamento, na região do Vale do São Francisco, pode ser usada na remoção de alguns agrotóxicos;
- O uso de tanques de evaporação pode ser eficiente na degradação do imidacloprido e negligenciado da degradação do tebuconazol.

Para continuidade dos estudos realizados com a degradação de agrotóxicos em efluentes agrícolas, sugere-se:

- Estabelecer parâmetros para efluentes contaminados com agrotóxicos;
- Investigar a degradação de todos (principais) princípios ativos utilizados na região, considerando que estudos de laboratório podem não se aplicar ao campo;
- Investigar a degradação com o uso de produtos comerciais, considerando que solução padrão apresenta resultados diferentes;
- Estudar outras alternativas de degradação para os agrotóxicos que não se degradam pela fotólise.