

## Capítulo 5

---

# **Monitoramento de herbicidas em água subterrânea da Microbacia do Córrego do Espriado, Ribeirão Preto, SP**

*Sônia Cláudia do Nascimento de Queiroz*

*Vera Lúcia Ferracini*

*Anderson Soares Pereira*

*Marco Antonio Ferreira Gomes*

*Gustavo Luiz dos Santos*

## Introdução

A região de Ribeirão Preto, localizada no norte do Estado de São Paulo, é um pólo produtor de cana-de-açúcar que contribui com cerca de 30 % do açúcar e do álcool produzidos no País (PICOLI et al., 2005). A Microbacia do Córrego do Espraiado, localizada nessa região, é uma das áreas de afloramento do Aquífero Guarani onde, também, é intensiva a aplicação de agrotóxicos. Trabalhos realizados por Gomes et al. (2001), Mitallo et al. (2003) e Pessoa et al. (2003), nesse local, identificaram os herbicidas tebutiuron, atrazina e diuron como produtos potencialmente contaminantes do lençol freático, principalmente quando aplicados sob os Neossolos Quartzarênicos.

Em relação ao herbicida hexazinone, análises preliminares realizadas por Spadotto et al. (2002), mostraram que ele apresenta potencial considerável de lixiviação, com conseqüente risco para o lençol freático. Diante do exposto, e em função de demandas específicas sobre o comportamento desses herbicidas, o presente capítulo apresenta um monitoramento dos herbicidas tebutiuron, hexazinone, atrazina e diuron considerando ainda que os mesmos foram selecionados com base na intensidade de uso (quantidade e frequência de aplicação) e no potencial de lixiviação (EMBRAPA, 1999).

## Material e Métodos

### Padrões dos herbicidas e solventes

O hexazinone (3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona) (99,9 %) foi doado pela DuPont, o tebutiuron (N-[5-(1,1-dietiletil)-1,3,4-tiadiazol-2-il]-N,N'-dimetil uréia) (99,5 %) foi adquirido da firma Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha), a atrazina (6-cloro-N-etil-N'-(1-nietiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina) (99 %) e o diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia) (98 %) foram obtidos da ChemService.

Os solventes utilizados para extração foram grau P.R. e, para análise cromatográfica, o metanol utilizado foi grau HPLC.

## **Cromatógrafo líquido de alta eficiência**

Foi utilizado um cromatógrafo líquido da Agilent, modelo 1.100 Series, constituído de uma bomba quaternária, autoamostrador, desgaseificador e um detector espectrofotométrico de absorção no UV/Vis, de comprimento de onda variável.

### **Método analítico para a determinação dos herbicidas em água**

Extração líquido-líquido (método 1): um volume de 250 mL de amostra, água mineral natural Minazul, fortificada nas concentrações de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , foi extraído com 3 porções de 50 mL de diclorometano. Em seguida o solvente foi evaporado até cerca de 0,5 mL, utilizando um rotaevaporador (Büchi). O extrato foi seco com sulfato de sódio anidro, transferido quantitativamente para um tubo de ensaio e evaporado sob fluxo lento de nitrogênio. O resíduo foi redissolvido em 1 mL de água, filtrado em membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  sendo  $100 \mu\text{L}$  analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A coluna utilizada foi da Mallinckrodt Baker, modelo Bakerbond HPLC, C18,  $4,6 \times 250 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$ . As condições de operação foram:

Extração em fase móvel (método 1): água:metanol (50:50, v/v), eluição isocrática, vazão  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , tempo de corrida de 15 minutos e detecção no UV em 247 nm. Este método foi validado para a determinação de tebutiuron e hexazinone em água subterrânea.

Extração em fase sólida (método 2): foi utilizado um cartucho de estireno-divinilbenzeno da Supelco, contendo 0,25 g de sorvente e um volume de 6 mL. O cartucho foi condicionado com um volume de 5 mL de metanol seguido de 5 mL de água. Após o condicionamento, um volume de 750 mL da amostra foi passado, a uma vazão de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ , o cartucho foi seco sob vácuo durante 40 min. A extração das substâncias pré-concentradas foi efetuada usando 5 mL de metanol. O extrato foi seco sob fluxo lento de nitrogênio e ressuspenso em 1 mL da fase móvel, filtrado em membrana de  $0,45 \mu\text{m}$ , sendo  $100 \mu\text{L}$  analisados por cromatografia líquida de alta eficiência. A coluna utilizada foi da Mallinckrodt Baker, modelo Bakerbond HPLC, C18,  $4,6 \times 250 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$ . As condições de operação foram: fase

móvel água: metanol (50:50, v/v), eluição isocrática, vazão  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , tempo de corrida de 15 minutos e detecção no UV de 0 min a 15 min 247 nm, de 15 min a 22 min 230 nm e de 22 min a 35 min 247 nm. Este método foi validado para a determinação de tebutiuron, hexazinone, atrazina e diuron em água subterrânea.

## **Validação dos métodos analíticos**

Para a validação do método foram utilizadas amostras testemunhas fortificadas com o padrão dos pesticidas. As fortificações das amostras foram feitas aplicando uma certa quantidade dos pesticidas, com auxílio de uma micropipeta calibrada, espalhando sobre as amostras. Amostras não fortificadas foram analisadas como testemunhas.

A validação dos métodos propostos foi obtida por meio da avaliação dos seguintes parâmetros: linearidade, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), recuperação (exatidão) e precisão (repetitividade e precisão intermediária).

Os métodos desenvolvidos foram validados e os critérios de aceitação foram (BOBELDIJK-PASTOROVA, 2000):

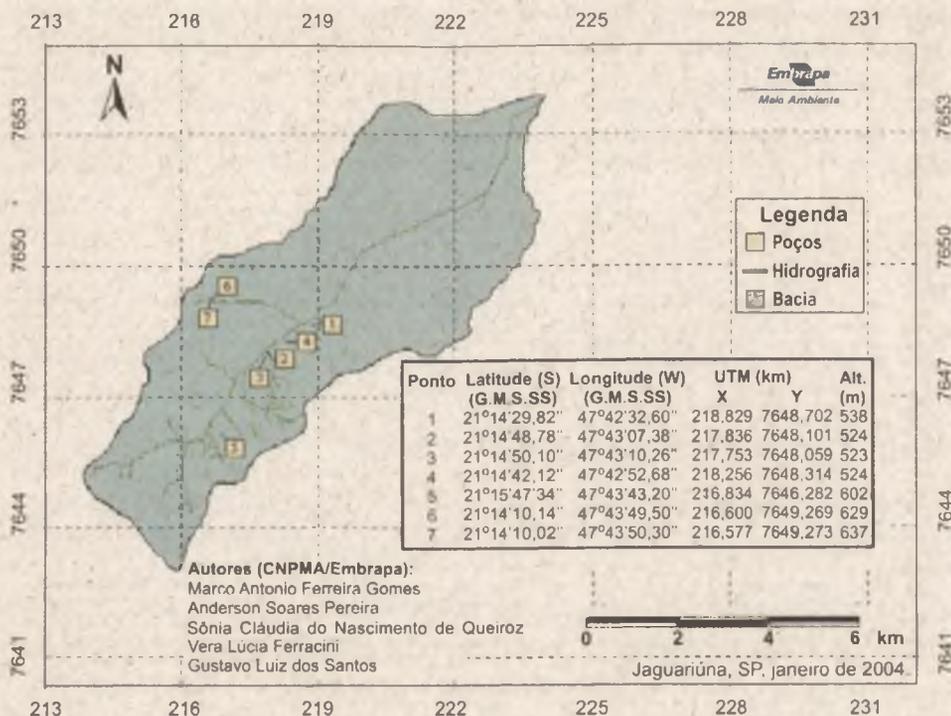
- Limite de detecção para herbicidas em água:  $\leq 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , estabelecido pela Comunidade Européia, (ECC, 1980).

Expressão dos resultados das análises:

- $< \text{LOD}$  : não detectado.
- Entre o LOD e LOQ:  $< \text{LOQ}$ .
- LOQ: valor da quantificação.

## **Localização da área de estudo, coordenadas geográficas e caracterização dos pontos de coleta de água**

A área objeto de estudo situa-se entre as coordenadas  $21^{\circ}11'44,51''$  e  $21^{\circ}17'34,05''$  de Latitude Sul;  $47^{\circ}39'31,69''$  e  $47^{\circ}45'27,58''$  de Longitude Oeste, nos municípios de Ribeirão Preto e Cravinhos, SP, correspondendo à Bacia Hidrográfica do Córrego do Espraiado. Foram selecionados sete pontos de coleta de água, correspondentes a poços do tipo cisterna e semi-artesiano. A Fig. 1 apresenta o mapa de localização dos poços



**Fig. 1.** Localização dos pontos de coleta de amostras de água – Microbacia do Córrego do Espriado.

georreferenciados. A Tabela 1 mostra a localização e coordenadas latitude-longitude dos poços, e a Tabela 2 apresenta as coordenadas dos poços em UTM e respectivas altitudes.

A utilização do Sistema Global de Posicionamento por Satélite (GPS) possibilitou uma localização precisa dos pontos amostrados, permitindo maior agilidade no planejamento das amostragens.

### **Caracterização dos poços: tipo, profundidade total, nível estático e altura da lâmina d' água**

Os poços amostrados foram caracterizados pelo seu tipo, profundidade total, nível estático e altura da lâmina de água. A Tabela 3 mostra o tipo e

**Tabela 1.** Localização e coordenadas geográficas (lat-long) dos poços amostrados.

Poço	Localização	Município	Coordenadas	
			Latitude (S)	Longitude (W)
1	Sede da Fazenda Carbisa	Cravinhos, SP	21°14'29,82"	47°42'32,60"
2	Sede principal da Fazenda Santa Helena	Cravinhos, SP	21°14'42,78"	47°43'07,38"
3	Fundos da sede principal da Fazenda Santa Helena	Cravinhos, SP	21°14'50,10"	47°43'10,26"
4	Sede da Fazenda Santa Helena - curva da estrada	Cravinhos, SP	21°14'42,12"	47°42'52,68"
5	Sede da Fazenda Val Paraíso	Cravinhos, SP	21°15'47,34"	47°43'43,20"
6	Sede da Fazenda Santa Terezinha	Ribeirão Preto, SP	21°14'10,14"	47°43'49,50"
7	Sede da Fazenda Santa Terezinha	Ribeirão Preto, SP	21°14'10,02"	47°43'50,30"

Fonte: Queiroz et al. (2004).

**Tabela 2.** Localização, coordenadas geográficas (UTM) e altitude (relação ao nível do mar) dos poços amostrados.

Poço	Coordenadas (km, Zona 23)		Altitude (m)
	UTM (X)	UTM (Y)	
1	218,829	7.642,702	538
2	217,836	7.642,101	524
3	217,753	7.642,059	523
4	218,256	7.642,314	524
5	216,834	7.646,282	602
6	216,600	7.649,269	629
7	216,557	7.649,273	637

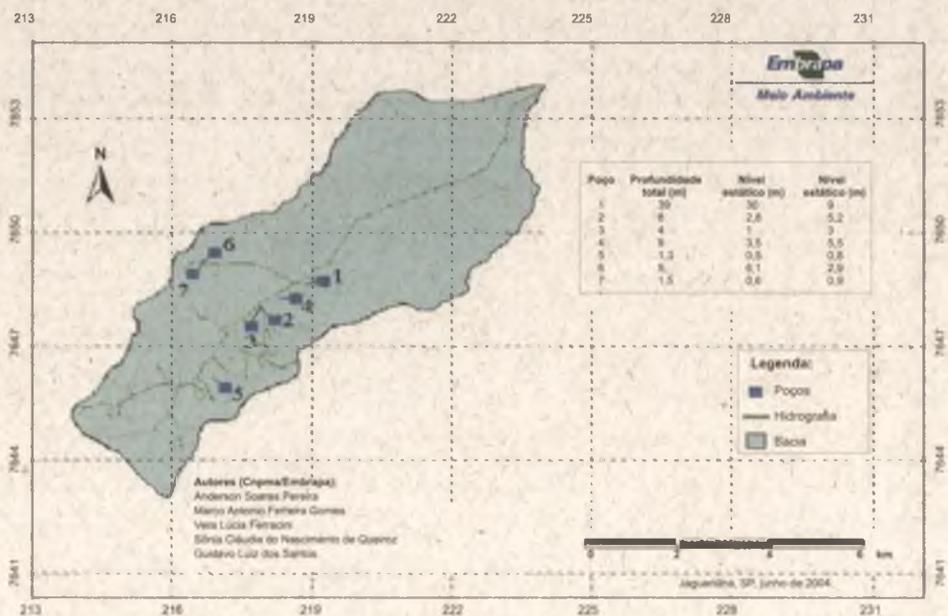
Fonte: Queiroz et al. (2004).

as respectivas profundidades dos poços, e a Fig. 2 apresenta o zoneamento das profundidades dos poços na Microbacia do Córrego do Espriado, determinados em junho de 2004. Os poços amostrados são predominantemente do tipo cisterna e com profundidade total, nível estático e altura de lâmina de água baixos (poços 3, 5, 6 e 7), médios (poços 2 e 4) e alto (poço 1).

**Tabela 3.** Tipo de poço, profundidade total, nível estático e altura da lâmina de água nos poços amostrados na Microbacia do Córrego do Espriado em junho de 2004.

Poço	Tipo	Profundidade total (m)	Nível estático (m)	Altura da lâmina de água (m)
1	Semi-artesiano	39,0	30,0	9,0
2	Cisterna	8,0	2,8	5,2
3	Cisterna	4,0	1,0	3,0
4	Cisterna	9,0	3,5	5,5
5	Cisterna sub-superficial	1,3	0,5	0,8
6	Cisterna	9,0	6,1	2,9
7	Cisterna sub-superficial	1,5	0,6	0,9

Fonte: Queiroz et al. (2004).



**Fig. 2.** Profundidade dos poços amostrados.

Recomenda-se a utilização dos valores de profundidade determinados e do mapa referente a esse monitoramento no planejamento de estudos referentes à hidrogeologia, fluxo de água subterrânea e piezometria na Microbacia Hidrográfica do Córrego do Espraiado.

### Procedimentos de amostragem da água subterrânea

Com a seleção dos herbicidas, foi estabelecido o esquema dos monitoramentos por meio de amostragem trimestral da água dos sete poços.

A sistemática de coleta de amostras de água obedeceu a uma captação direta junto aos poços utilizando-se de um coletor especial, conforme apresentado na Fig. 3. Este coletor foi introduzido de forma lenta e gradual no corpo d'água para evitar possível aumento de fluxo, o que poderia contribuir para eventual dispersão de moléculas de agrotóxicos (i.a) porventura presentes nesse corpo. Após a coleta, as amostras de água foram transferidas para frascos de polietileno de 1.000 mL, com tampas rosqueadas e com sistema de travamento, encaminhadas ao laboratório e submetidas às análises por cromatografia líquida de alta eficiência.



**Fig. 3.** (A) Detalhe do coletor metálico; (B) Detalhe da colocação da água coletada no frasco especial.

## Resultados e discussão

### Método para a determinação dos herbicidas em água

#### Extração líquido-líquido (método 1)

Inicialmente tentou-se desenvolver um método simples que utilizasse materiais disponíveis no laboratório, com escolha do procedimento da extração líquido-líquido com diclorometano por ser uma técnica considerada clássica na extração de pesticidas em água. O solvente empregado na extração é um dos mais utilizados devido à capacidade de extrair substâncias tendo uma ampla gama de polaridades e de fácil evaporação, tornando a concentração da amostra rápida (QUEIROZ et al., 2001; QUEIROZ et al., 2004).

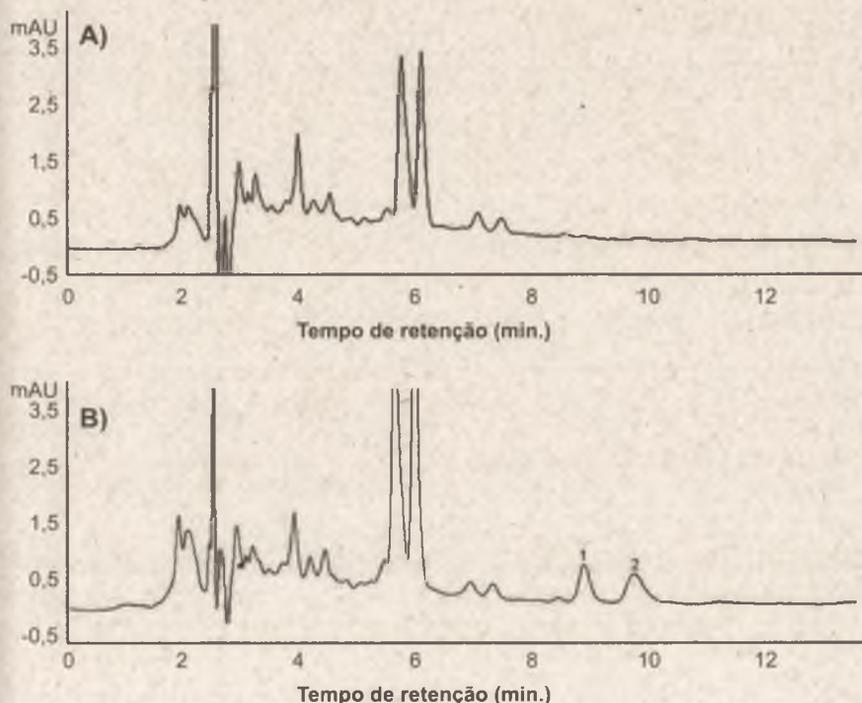
Inicialmente, foram analisados os herbicidas hexazinone e tebutiuron, utilizando o método 1.

O método baseado em extração líquido-líquido é mais trabalhoso que a extração em fase sólida, porém é mais barato uma vez que os cartuchos são caros, e a disponibilidade depende muitas vezes de importação.

Após um estudo intensivo das condições cromatográficas, utilizando uma coluna de fase reversa tipo C-18 e eluição isocrática com uma mistura de metanol/água 50:50, v/v, a resolução na linha de base dos herbicidas foi obtida. A Fig. 4 mostra os cromatogramas obtidos das amostras, testemunha e fortificada. Pode-se observar que não há picos de interferentes coeluinto nos tempos de retenção dos compostos estudados.

Após a otimização das condições de extração e cromatográficas, o método foi validado. A validação é necessária para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos (QUEIROZ, 2001; BRITO et al., 2003; FERRACINI et al., 2005).

Na validação, o primeiro e mais simples parâmetro a ser avaliado é a linearidade, que é obtida plotando os valores de área *versus* a concentração da solução analítica. Realiza-se uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados e verifica se o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) é adequado. Os desvios da linearidade muitas vezes são difíceis de serem detectados visivelmente, sendo assim a sua adequação foi verificada por meio do cálculo dos resíduos entre os valores medidos e os valores calculados



**Fig. 4.** Cromatogramas das amostras: A) branco e B) fortificada inicialmente em  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ . 1 = tebutiuron e 2 = hexazinone.

Fonte: Queiroz et al. (2004).

a partir da equação de regressão (INMETRO, 2003). As curvas analíticas obtidas para o hexazinone e para o tebutiuron mostraram-se lineares na faixa de LOQ –  $300 \mu\text{g L}^{-1}$ , pois apresentaram valores de  $r^2$  de 0.997 e 0.998 respectivamente, e os gráficos dos resíduos não demonstraram tendências.

Os limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) foram calculados utilizando a razão sinal/ruído de 3 e 10 vezes, respectivamente. Os valores de LOD foram  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ , e LOQ foram  $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ , obtidos após a uma pré-concentração de 250 vezes, que corresponde a uma concentração final de  $18 \mu\text{g L}^{-1}$  e de  $22 \mu\text{g L}^{-1}$  para o hexazinone e para o tebutiuron, respectivamente. Esses resultados indicam que o método é suficientemente sensível para detectar a presença dos herbicidas em níveis baixos de concentração. As curvas analíticas estão apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Curvas analíticas dos herbicidas.

Herbicida	a	b	r <sup>2</sup>
Hexazinone	2,5198	0,4508	0,9976
Tebutiuron	4,2456	0,6393	0,9987

Nota:  $Y = a + bx$ , a = coeficiente linear, b = coeficiente angular, r<sup>2</sup> = coeficiente de determinação.

Fonte: Queiroz et al. (2004).

A exatidão do método foi determinada por meio da obtenção da % de recuperação média das amostras fortificadas em triplicatas. Os valores obtidos se encontram descritos na Tabela 5 e estão dentro da faixa de 70 % -120 %, considerada aceitável.

A precisão, Tabela 2, foi calculada por meio de repetições realizadas no mesmo dia, nas mesmas condições cromatográficas e pelo mesmo analista, sendo este tipo de precisão denominado de repetitividade. Também foi avaliada em 3 dias diferentes a fim de determinar a precisão intermediária. Os valores obtidos foram < 8 %, indicando que o método está em consonância com a literatura, onde valores < 20 % são considerados aceitáveis.

**Tabela 5.** Recuperações e precisões (RSD %) dos herbicidas hexazinone e tebutiuron (n = 3).

Herbicida	Fortificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperações	Repetitividade <sup>(1)</sup>	Precisão
		médias (%)	R.S.D. (%)	intermediária <sup>(2)</sup> R.S.D. (%)
Hexazinone	0,1	108,2	2,2	7,7
	0,5	93,2	3,9	2,1
	1,0	90,3	3,2	3,3
Tebutiuron	0,1	101,6	1,2	5,4
	0,5	90,9	3,2	5,8
	1,0	90,3	1,9	5,0

<sup>(1)</sup> Mesmo dia, mesmo analista e mesmo equipamento.

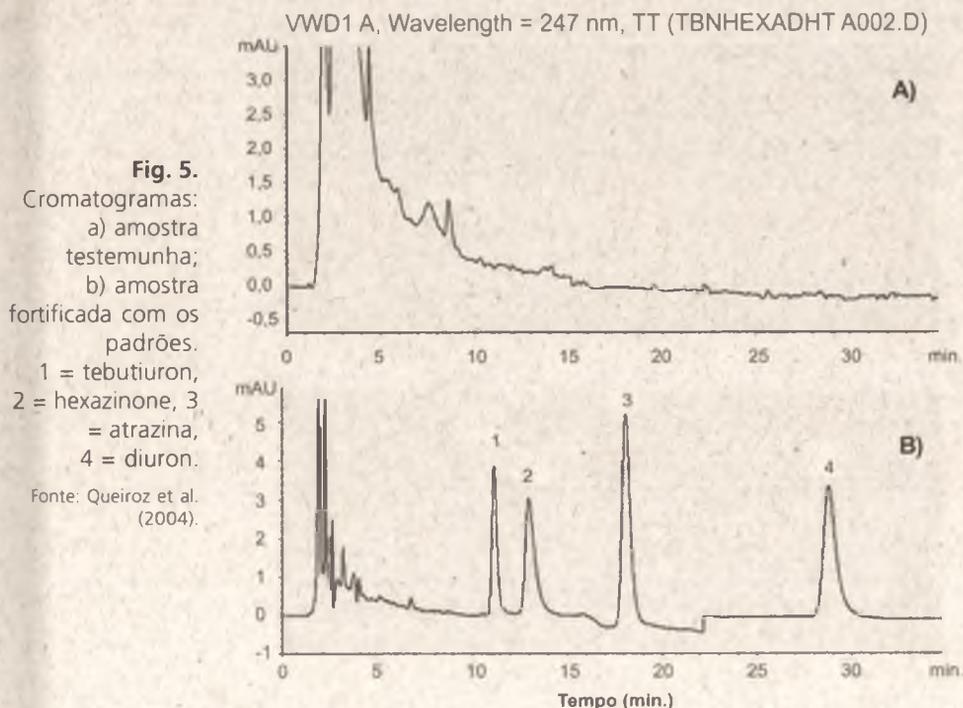
<sup>(2)</sup> Três dias diferentes, mesmo analista e mesmo equipamento.

Fonte: Queiroz et al. (2004).

### Extração em fase sólida

Foi desenvolvido um outro método baseado em extração em fase sólida, para a determinação dos herbicidas hexazinone, tebutiuron, diuron e atrazina em água subterrânea. Esse método possui vantagens sobre o da extração líquido-líquido, uma vez que é menos trabalhoso e pode usar uma quantidade maior de amostra, diminuindo assim os valores dos limites de detecção e quantificação do método (QUEIROZ et al., 2006). Além disso, a matriz, água subterrânea, não apresenta matéria orgânica em quantidade significativa, e isso é vantajoso para a eficiência do cartucho.

As condições cromatográficas foram estabelecidas com base nos trabalhos anteriores do laboratório. A resolução na linha de base dos herbicidas foi obtida, após um estudo das condições cromatográficas, utilizando uma coluna de fase reversa tipo C-18 e eluição isocrática com uma mistura de metanol/água 50:50, v/v. A Fig. 5 mostra os cromatogramas das amostras testemunha e fortificada com os padrões. Pode-se observar que não há picos de interferentes coeluinto nos tempos de retenção dos



compostos estudados. Os picos que aparecem no início do cromatograma são provavelmente devido à presença de ácidos húmicos, que mesmo em baixa quantidade na amostra, após a pré-concentração, são detectados. Após a otimização das condições de extração e cromatográficas, o método foi validado.

As curvas analíticas obtidas mostraram ser lineares na faixa de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $1.000 \mu\text{g L}^{-1}$ , pois apresentaram valores de  $r^2 = 0,999$  e os gráficos dos resíduos não demonstraram tendências.

Os limites de detecção (LOD) e os limites de quantificação (LOQ) do instrumento foram calculados utilizando a razão sinal/ruído de 3 e 10 vezes, respectivamente. Os valores do LOD e do LOQ, referentes ao método estão mostrados na Tabela 6. Esses resultados indicam que o método é suficientemente sensível para detectar a presença dos herbicidas em níveis baixos de concentração.

A exatidão do método foi determinada por meio da obtenção da % de recuperação média das amostras fortificadas em triplicatas. Os valores obtidos se encontram descritos na Tabela 7 e estão dentro da faixa de 70 % -120 %, que é a considerada aceitável.

A precisão, Tabela 7, foi calculada por meio de repetições realizadas no mesmo dia, nas mesmas condições cromatográficas e pelo mesmo analista, sendo esse tipo de precisão denominado de repetitividade. Também foi avaliada em três dias diferentes a fim de determinar a precisão intermediária. Os valores obtidos foram  $< 18 \%$ , indicando que o método está em consonância com a literatura, onde valores  $< 20 \%$  são considerados aceitáveis.

**Tabela 6.** Valores de limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) do método, considerando um fator de pré-concentração de 750 vezes.

Pesticida	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Tebutiuron	0,01	0,03
Hexazinone	0,007	0,02
Atrazina	0,008	0,01
Diuron	0,01	0,03

Fonte: Queiroz et al. (2004).

**Tabela 7.** Recuperações e precisões (RSD %) dos herbicidas hexazinone e tebutiuron (n = 3).

Herbicida	Conc. (µg L <sup>-1</sup> )	Recuperação média (%)	Repetitividade <sup>(1)</sup> R.S.D. (%)	Precisão Inter. <sup>(2)</sup> R.S.D. (%)
Hexazinone	0,1	85	9	8
	0,5	95	5	
	1,0	95	2	
Tebutiuron	0,1	70	2	10
	0,5	86	4	
	1,0	91	2	
Atrazina	0,1	115	5	18
	0,5	95	4	
	1,0	95	2	
Diuron	0,1	94	4	8
	0,5	91	2	
	1,0	93	2	

<sup>(1)</sup> Repetitividade: mesmo dia, mesmo analista e mesmo equipamento.

<sup>(2)</sup> Precisão intermediária: três dias diferentes, mesmo analista e mesmo equipamento.

Fonte: Queiroz et al. (2004).

### Monitoramento dos herbicidas

O monitoramento desses princípios ativos em água subterrânea é de grande relevância nesse sistema hidrológico onde a vulnerabilidade é alta, e especialmente porque a água subterrânea, nesse caso, é a fonte primária (ou principal) de água potável que abastece a população, particularmente no Estado de São Paulo.

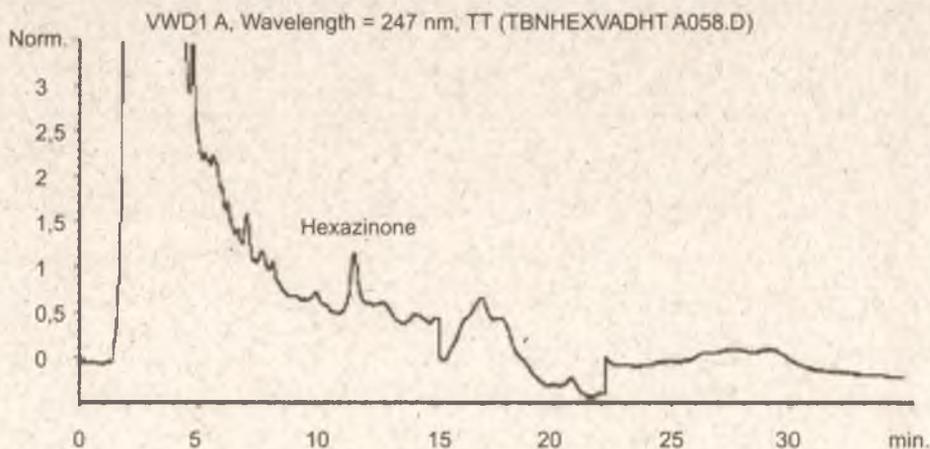
Os resultados das análises realizadas, Tabela 8, não indicaram a presença dos herbicidas em níveis que comprometem a qualidade da água. Todos os valores estão abaixo do limite de detecção do método, exceto na coleta de setembro de 2005, no ponto 7 onde sugere a presença do hexazinone a uma concentração de 0,06 µg L<sup>-1</sup>, porém é necessária uma confirmação por espectrometria de massas. A Fig. 6 apresenta o cromatograma da amostra no ponto 7 onde podemos verificar o pico no tempo de retenção do hexazinone. O ponto 7 apresenta alta exposição à contaminação devido à proximidade do poço com a plantação de cana.

**Tabela 8.** Resultados das concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) obtidas nas análises das amostras coletadas nos 7 pontos (6 cisternas e 1 poço profundo) localizados na Microbacia do Córrego do Espriado, região de Ribeirão Preto, SP.

Data	Herbicida			
	Hexazinone	Diuron	Atrazina	Tebutiuron
Novembro 2003	< LOD	na	na	na
Março 2004	< LOD	na	na	< LOD
Junho 2004	< LOD	na	na	< LOD
Setembro 2004	< LOD	na	na	< LOD
Dezembro 2004	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Fevereiro 2005	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Março 2005	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Junho 2005	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Setembro 2005	0,06 $\mu\text{g L}^{-1}$	< LOD	< LOD	< LOD
Dezembro 2005	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Limite de detecção do equipamento (LOD); na = não analisada.

Fonte: Queiroz et al. (2004).



**Fig. 6.** Cromatograma da amostra coletada no ponto 7, mostrando o pico no tempo de retenção do hexazinone.

Fonte: Queiroz et al. (2004).

## Conclusões

Na maioria das coletas não foram detectadas as presenças dos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron; porém há uma evidência da presença do hexazinone na coleta de setembro de 2005, ponto 7, concentração de  $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ . Mesmo com este resultado, há necessidade de confirmação por espectrometria de massas. Todavia, o monitoramento deve ter continuidade, pois possibilitará a definição de áreas críticas e, conseqüentemente, subsidiará a gestão estratégica dessas áreas, como etapa importante para a manutenção da qualidade da água para abastecimento da população local, seja na área de abrangência da Microbacia do Espraiado seja nas regiões circunvizinhas que, em alguns casos, já atingem o perímetro urbano da Cidade de Ribeirão Preto.

## Referências

- BOBELDIJK-PASTOROVA, I. **Ontwikkeling en validatie van multimethoden voor prioritaire bestrijdingsmiddelen in water**. Nieuwegein: Kiwa, 2000. (European Project SMT4-CT96-2142, v. 2: HPLC-DAD Method).
- BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão. **Pesticidas; Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129-146, 2003.
- EEC. **Drinking water guidelines**. Bruxelas: [s.n.], 1980. (80/779/EEC nº L229/11-29).
- EMBRAPA. **Impacto ambiental e implicações sócio-econômicas da agricultura intensiva em água subterrânea**. Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1999. 36 p. Relatório técnico.
- FERRACINI, V. L.; QUEIROZ, S. C. N. de; GOMES, M. A. F.; SANTOS, G. L. dos. Método para a determinação de Hexazinone e Tebutiuron em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 380-382, maio/jun. 2005.
- GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebutiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego Espraiado, Ribeirão Preto/SP. **Pesticidas; Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 65-76, 2001.
- INMETRO. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. DOQ\_CGCRE-008. 2003. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/kits/doqcgcre008r01.pdf>>. Acesso em: 27 maio 2004.

LYDON, J.; ENGELKE, B. F.; HELLING, C. S. Simplified high-performance liquid chromatography method for the simultaneous analysis of tebutiuron and hexazinone. **A Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 536, p. 223-228, 1991.

MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C.; SPADOTTO, C. A.; CERDEIRA, A. L.; MARIN, G. C. Lixiviação dos herbicidas tebutiuron e diuron em colunas de solo. **Pesticidas; Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 83-90, 2003.

PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; NEVES, M. C.; CERDEIRA, A. L.; SOUZA, M. D. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron. **Pesticidas; Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 111-122, 2003.

PICOLI, M. C. A.; ANJOS, C. S. dos; ROSA, V. G. C.; RIZZI, R.; RUDORFF, B. F. Estimativa de área com cana-de-açúcar na micro-região de Ribeirão Preto- SP por meio de amostragem por segmentos quadrados. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 12., 2005, Goiânia. **Anais...** São José dos Campos: INPE, 2005. p. 213-215.

QUEIROZ, S. C. N. **Determinação multiresíduos de pesticidas em água por cromatografia líquida de alta eficiência com ênfase em detecção por espectrometria de massas e novos solventes para extração em fase sólida**. 2001. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 67-76, 2001.

QUEIROZ, S. C. N.; LAZOU, K.; SANDRA, P.; JARDIM, I. C. S. F. J. Determination of pesticides in water by liquid chromatography - (electrospray ionization) – mass spectrometry (LC-ESI-MS). **Pesticidas; Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 14, p. 53-14, 2004.

QUEIROZ, S. C. N.; MELO, L. F.; JARDIM, I. C. S. F. Novos sorventes baseados em poli (metiloctilsiloxano) sobre sílica para uso em extração em fase sólida. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, 2006.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; HORNSBY, A. G. Pesticide leaching potential assessment in multi-layered soils. **Pesticidas; Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 1-12, 2002.