



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Unidade Universitária de Dourados

Programa de Pós- Graduação em Recursos Naturais

---

**AVALIAÇÃO DE METAIS E PESTICIDAS EM PEIXES, ÁGUAS E  
SEDIMENTOS COLETADOS NO CÓRREGO CURRAL DE ARAME,  
DOURADOS, MS**

**Giovana Tôrres Rosso**

**DOURADOS – MS  
FEVEREIRO/2013**





Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Unidade Universitária de Dourados

Programa de Pós- Graduação em Recursos Naturais

---

**AVALIAÇÃO DE METAIS E PESTICIDAS EM PEIXES, ÁGUAS E  
SEDIMENTOS COLETADOS NO CÓRREGO CURRAL DE ARAME,  
DOURADOS, MS**

**Acadêmica: Giovana Tôrres Rosso**  
**Orientadora: Claudia Andrea Lima Cardoso**  
**Coorientadora: Cynthia de Barros Mansur**

“Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Recursos Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais”.

**DOURADOS – MS**  
**FEVEREIRO/2013**

---

R746a Rosso, Giovana Tôres

Avaliação de metais e pesticidas em peixes, águas e sedimentos coletados no córrego Curral de Arame, Dourados-MS/Giovana Tôres Rosso. Dourados, MS: UEMS, 2013.

79p. ; 30cm.

Dissertação (Mestrado) – Recursos Naturais – Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, 2013.

Orientadora: Profª Drª Claudia Andre Lima Cardoso.

1. Metais pesados 2. Pesticidas 3. Córrego Curral de Arame I.  
Título.

CDD 20.ed. 632.95

*“Eu gosto do impossível porque lá a concorrência é menor”.*

*Walt Disney*

*Dedico aos meus pais e meus irmãos que sempre me apoiaram ao longo da realização deste trabalho e a minha afilhada Elisa Freitas Torres.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por não me abandonar em nenhum momento da minha vida e principalmente durante a realização deste trabalho, quando inúmeras vezes precisei de forças além daquelas que dispunha.

A minha família pelo apoio e compreensão em todos os momentos e por suportarem meu mau humor e minha falta de tempo.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Claudia Andrea Lima Cardoso pela imensa dedicação e compreensão durante a realização do trabalho e por ter sido além de professora uma grande amiga.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cynthia de Barros Mansur por toda atenção e paciência, principalmente nas coletas deste trabalho, e por toda a disponibilidade sempre que eu precisei, se tornando também uma grande amiga.

Ao Prof<sup>o</sup> Msc. Vitor Simão Galletti pelo companheirismo, pela valiosa ajuda nas coletas e sua preciosa amizade.

Ao Prof Dr Yzel Rondon Suárez pela ajuda com as análises estatísticas e pela amizade desde os tempos de graduação.

Ao Técnico de Nível Superior Msc. Franksteffen Silva Maia por sua disponibilidade em compartilhar seus conhecimentos sempre que necessitei de ajuda.

Aos estagiários Carla Fernanda Batista e Diego Cegóbia Ferreira pela ajuda nos procedimentos laboratoriais, bem como a todos os professores, alunos e funcionários do CPBio (Centro de Pesquisa em Biodiversidade) por estarem sempre disponíveis a ajudar durante esses dois anos.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Margareth Batistote e a Mestre em Recursos Naturais Claudine Gonçalves da Rocha pela paciência e companhia tanto nas horas de trabalho como nas horas de distração e principalmente pela grande amizade que surgiu neste período.

As colegas da Pós-Graduação em Recursos Naturais, Ana Paula Lemke, Dáleth Fernanda da Silva Santos e Jalina Carvalho Casarin pelo companheirismo e amizade ao longo desses dois anos, e a colega Ana Paula Lemke pela confecção do mapa deste trabalho.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de Mestrado disponibilizada.

A coordenação, aos professores e a secretaria do curso de Pós-Graduação em Recursos Naturais por todo apoio disponibilizado.

E a todos os demais amigos que ao longo desse período se fizeram presente seja com apoio material ou com palavras de incentivo.

A todos o meu muito obrigado!

## SUMÁRIO

RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
<b>CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....</b>	<b>1</b>
1. Considerações sobre o Brasil e o estado do Mato Grosso do Sul.....	1
2. Metais.....	2
3. Pesticidas.....	4
4. REFERÊNCIAS.....	7
<b>CAPÍTULO 2 - AVALIAÇÃO DE METAIS PEIXES (<i>Astyanax altiparanae</i>, <i>Leporinus friderici</i> e <i>Hypostomus strigaticeps</i>), ÁGUAS E SEDIMENTOS COLETADOS NO CÓRREGO CURRAL DE ARAME, DOURADOS, MS.....</b>	<b>12</b>
RESUMO.....	12
ABSTRACT.....	13
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
2.1. Coleta das amostras e armazenamento.....	15
2.2. Preparo e extração das amostras.....	17
2.3. Procedimentos analíticos para determinação dos teores de metais.....	18
2.4. Análise Estatística.....	19
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	19
4. CONCLUSÕES.....	39
5. REFERÊNCIAS.....	39
<b>CAPÍTULO 3 - VALIDAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA AVALIAÇÃO DE THIAMETHOXAM E CARBENDAZIM EM AMOSTRAS DE PEIXE, ÁGUA E SEDIMENTO DO CÓRREGO CURRAL DE ARAME, DOURADOS – MS.....</b>	<b>44</b>
RESUMO.....	44
ABSTRACT.....	45
1. INTRODUÇÃO.....	45
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
2.1. Coleta e armazenamento do material.....	47
2.2. Preparo das soluções Padrão.....	48
2.3. Preparo e extração das amostras.....	49
2.3.1. Sedimento.....	49
2.3.2. Água.....	50
2.3.3. Peixe.....	50
2.4. Condições Cromatográficas.....	51
2.5. Parâmetros de validação.....	51
2.5.1. Determinação dos limites de detecção e quantificação.....	51
2.5.2. Curvas Analíticas.....	51
2.5.3. Recuperação.....	52
2.5.4. Exatidão e Precisão.....	52
2.5.5. Estabilidade.....	53
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
3.1. Validação.....	53
3.2. Aplicação das metodologias em amostras do córrego Curral de Arame.....	58



<b>4. CONCLUSÕES.....</b>	<b>63</b>
<b>5. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>63</b>

## LISTA DE TABELAS E FIGURAS

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>1</b>
Figura 1 - Estrutura química do pesticida carbendazim.....	6
Figura 2 - Estrutura química do pesticida thiamethoxam.....	7
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>13</b>
Tabela 1 - Condições operacionais utilizadas para as medidas de espectrofotometria de absorção atômica na determinação dos metais estudados e o coeficiente de determinação obtido empregando o método de padrão externo.....	19
Tabela 2 - Valores de parâmetros físico-químicos obtidos com amostras de água coletadas no córrego Curral de Arame.....	21
Tabela 3 - Valores médios de metais em amostras de peixes do córrego Curral de Arame-Dourados/MS.....	24
Tabela 5 - Valores médios de metais em amostras de água do córrego Curral de Arame - Dourados/MS.....	32
Tabela 5 - Valores médios de metais em amostras de sedimentos do córrego Curral de Arame - Dourados/MS.....	37
Figura 1 – Mapa da localização dos pontos de coleta ao longo do córrego Curral de Arame, Dourados – MS, vista geral dos pontos.....	16
Figura 2 – Médias das concentrações e comportamento dos metais nas amostras de <i>A. altiparanae</i> .....	25
Figura 3 – Médias das concentrações e comportamento dos metais nas amostras de <i>L. friderici</i> .....	26
Figura 4 – Médias das concentrações e comportamento dos metais nas amostras de <i>H. strigatice</i> .....	27
Figura 5 – Médias das concentrações e comportamento dos metais nas amostras de água.....	33
Figura 6 – Médias das concentrações e comportamento dos metais nas amostras de sedimentos.....	38
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>45</b>
Tabela 1 - Características químicas dos compostos estudados.....	49
Tabela 2 - Tempo de retenção dos pesticidas.....	53
Tabela 3 - Dados de regressão linear da curva analítica e os limites de detecção e quantificação.....	55
Tabela 4 - Recuperação de thiamethoxam e carbendazim para as três matrizes (n = 5).....	56
Tabela 5 - Valores de precisão e exatidão de thiamethoxam e carbendazim nas três matrizes.....	57
Tabela 6 - Valores de pH e temperatura das amostras de água.....	62
Figura 1 – Cromatograma dos tempos de retenção dos padrões de thiamethoxam e carbendazim.....	54
Figura 2 – Carbendazim em uma amostra de <i>A. altiparanae</i> coletada no córrego Curral de Arame (Out/11, ponto 3; procedimento de extração e análise descritos nos itens 2.2 e 2.4).....	59

Figura 3 – Carbendazim em uma amostra de água coletada no córrego Curral de Arame (Dez/11, ponto 4; procedimento de extração e análise descritos nos itens 2.2 e 2.4).....	59
Figura 4 – Thiamethoxam em uma amostra de sedimento coletada no córrego Curral de Arame (Out/11, ponto 4; procedimento de extração e análise descritos nos itens 2.2 e 2.4).....	61

## RESUMO

Metais pesados e pesticidas são duas fontes de contaminação ambientais em ecossistemas aquáticos. Neste estudo metais e pesticidas foram analisados em diferentes matrizes (peixe, água e sedimento) que compõem o ecossistema do córrego Curral de Arame, Dourados, MS. As coletas foram realizadas nos meses de outubro e dezembro de 2011 e fevereiro, abril e junho de 2012, em 4 pontos do córrego. As análises de metais e pesticidas nas três matrizes foram realizadas empregando absorção atômica e cromatografia líquida de alta eficiência, respectivamente. Na água também foram analisados alguns parâmetros físicos químicos. Aos dados de metais foi aplicada uma metodologia descrita na literatura e os dados foram submetidos da análise estatística multivariada (MANOVA). Para os pesticidas (carbendazim e thiamethoxam) foram desenvolvidas e validadas metodologias de extração e análise empregando HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência) e estas aplicadas nas matrizes. Os resultados apresentados para metais em água e sedimento não excederam aos valores máximos permitidos pela legislação e os peixes do córrego mostraram-se aceitáveis fontes desses metais e dentro dos limites permitidos pela legislação. As metodologias desenvolvidas para os pesticidas independentemente das matrizes apresentaram resultados satisfatórios de recuperação (96,34-99,91 %). O pesticida thiamethoxam foi detectado e quantificado em amostras de sedimento e carbendazim em amostras de água e *Astyanax altiparanae*.

**Palavras-chave:** *Astyanax altiparanae*, cromatografia, thiamethoxam, carbendazim, zinco, ferro

## ABSTRACT

Heavy metals and pesticides are two sources of environmental contamination in aquatic ecosystems. In this study metals and pesticides were analyzed in different matrices (fish, water and sediment) that make up the ecosystem of the Curreal of Arame, Dourados, MS. Samples were collected in october and december of the 2011 and february, april and june of the 2012, at 4 points of the stream. The analyzes of metals and pesticides in three matrices were performed using atomic absorption and high performance liquid chromatography, respectively. In the water were also analyzed some physical parameters chemicals. Metals data was applied methodology described in the literature and the data were submitted from multivariate analysis (MANOVA). For pesticides (carbendazim and thiamethoxam) were developed and validated methods for extraction and analysis using HPLC (high performance liquid chromatography ) and applied in these matrices. The results presented for metals in water and sediment did not exceed the maximum allowed by law and the fish stream proved acceptable sources of these metals and the extent allowed by law. The methodologies developed for pesticides regardless of the matrices showed satisfactory recovery results (96.34-99.91%). The pesticide thiamethoxam was detected and quantified in samples of sediment and the carbendazim in samples of water and *Astyanax altiparanae*.

**Key-words:** *Astyanax altiparanae*, chromatography, thiamethoxam, carbendazim, zinc, iron

## **CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS**

### **1. Considerações sobre o estado do Mato Grosso do Sul**

O estado do Mato Grosso do Sul é o nono Estado agrícola no país, principalmente com culturas temporárias como o algodão, arroz, cana-de-açúcar, feijão, milho, soja e trigo. Essas culturas são concentradas, principalmente, nas regiões norte-nordeste e sul do estado onde pequenas propriedades e minifúndios representam 62,4% das propriedades rurais (INCRA, 2013).

O estado ocupa uma superfície de 358.159 quilômetros quadrados, participando com 22,2 por cento da superfície da Região Centro-Oeste do Brasil e 4,2 por cento da área territorial brasileira. O território do estado é drenado a leste pelos sistemas dos rios Paraná, sendo seus principais afluentes os rios Sucuriú, Verde, Pardo e Ivinhema; a oeste é drenado pelo Paraguai, cujos principais afluentes são os rios Taquari, Aquidauana e Miranda. Pelo Rio Paraguai escoam as águas da planície do Pantanal e terrenos periféricos. Na baixada, produzem-se anualmente inundações de longa duração (IBGE, 2010).

A microrregião de Dourados, segunda produtora de algodão do Estado, é caracterizada principalmente por pequenas propriedades, nas quais predominam a pulverização de agrotóxicos por tratores e aplicadores costais. E estas formas de aplicação possibilitam maior contato do homem com os agrotóxicos e envolvem um maior número de trabalhadores, deixando-os susceptíveis a contaminação (PIRES et al., 2005).

A bacia hidrográfica do rio Dourados situa-se na porção Sul do Estado de Mato Grosso do Sul e está inserida em uma área de relevos planos com solos férteis, possibilitando condições favoráveis ao desenvolvimento da agricultura. Nas principais culturas plantadas nos municípios componentes da bacia (soja, milho, trigo, feijão e algodão) tem-se feito, de forma intensa, o uso de pesticidas (fungicidas, inseticidas, herbicidas, nematicidas etc). Infelizmente, a maioria dos pesticidas aplicados tem como destino final o solo e após serem depositados na superfície do solo, os pesticidas podem ser transportados juntamente com a água da enxurrada, contaminando rios, lagos e minas de água e ainda podem ser transportados juntamente com a água que infiltra verticalmente no solo, fenômeno conhecido como lixiviação, que pode contaminar fontes de água subterrâneas, já que a água que infiltra no solo tem como uma das finalidades abastecer as reservas subterrâneas (SCORZA JÚNIOR, 2013).

A expansão da agropecuária e o emprego de pesadas cargas de agrotóxicos constitui uma das principais preocupações pelo risco dos resíduos e metabólicos dos agrotóxicos afetarem a sustentabilidade dos ecossistemas aquáticos do estado, do Pantanal e também atingirem a saúde do homem pelas cadeias alimentares. No caso dos peixes por serem abundantes e com larga distribuição geográfica, constituem um recurso natural de grande importância sócio-econômica devido à sua utilização na alimentação humana sendo que sua contaminação nas bacias do estado causa preocupação (VIEIRA & GALDINO, 2005).

Os metais pesados são responsáveis pela contaminação ambiental em diversas partes do mundo, e não é menos relevante no Brasil, onde muitos estudos sobre essa contaminação são realizados.

No estado do Mato Grosso do Sul também fazem-se presentes alguns estudos sobre a contaminação por metais pesados em algumas de suas bacias. Sampaio (2003) pesquisou a presença de metais pesados nas águas e nas primeiras camadas do perfil do sedimento da bacia do alto Paraguai; Marçal et al. (2003), avaliou teores de metais presentes em suplementos minerais comercializados no estado e Saraiva (2007) analisou amostras de solo da bacia do rio taquarizinho a fim de avaliar o impacto dos metais pesados no ambiente.

Embora estudos sobre a presença de metais e pesticidas na região sejam ainda escassos, é grande a preocupação quanto à contaminação das bacias hidrográficas locais, uma vez que os peixes coletados nelas e alguns deles usados neste estudo (*Astyanax altiparanae* – Lambari de cauda amarela, *Leporinus friderici* - Piau e *Hypostomus strigaticeps* - Cascudo) são constantemente pescados e fazem parte da dieta da população ribeirinha.

## **2. Metais**

Metais pesados presentes em pequenas concentrações no ambiente e nos seres vivos são considerados essenciais do ponto de vista biológico, porém, mesmo os essenciais, sob condições específicas, causam danos a ecossistemas terrestres e aquáticos (LANDRIGAN & NORDBERG, 2007).

Os metais pesados têm sido considerados contaminantes relevantes, devido sua reatividade, toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade. Uma vez no ambiente, esses elementos tendem a distribuir-se nos diversos compartimentos ambientais, especialmente os sedimentos e a biota (CARMO et al., 2011).

A crescente industrialização, a urbanização, o crescimento populacional e a ganância do ser humano, em geral, para explorar os recursos naturais têm agravado as formas de poluição e a contaminação por metais pesados representa uma questão bastante preocupante (RAHMAN et al., 2010)

Estudos realizados por Fadigas et al. (2002), utilizando 162 amostras dos principais tipos de solos do Brasil (especialmente Latossolos e Argissolos) mostraram que as concentrações médias de Cr, Cu, Fe, Ni e Zn são inferiores àqueles reportados pela literatura internacional, pois a mobilidade e a disponibilidade estão relacionadas com os teores de solubilidade dos elementos mais do que com seus teores totais. Valores médios da concentração natural de elementos tóxicos no solo no âmbito mundial são bastante heterogêneos. No Brasil, realizaram-se alguns levantamentos dos teores totais de metais pesados, entretanto, poucos foram concluídos.

Os metais pesados são potencialmente acumulados em ambientes marinhos incluindo água, sedimentos e peixes, e transferidos para os seres humanos através da cadeia alimentar.

Metais em águas naturais podem desempenhar um papel importante no funcionamento biológico de muitos organismos e alguns dependendo da maneira como eles são distribuídos na água podem apresentar um nível elevado de toxicidade para os organismos vivos, ao passo que outros são considerados essenciais. No entanto, mesmo metais essenciais podem ser tóxicos se em grande concentração (TEMPLETON et al., 2000).

Dos muitos metais que podem impactar o meio ambiente, neste estudo terão destaque cromo, ferro, níquel, zinco e cobre; ora por sua importância ao equilíbrio ambiental, ora por sua participação direta na dieta humana (GUHATHAKURTA & KAVIRAJ, 2000).

Cromo é um metal de transição na tabela periódica, de cor brilhante, prateado metálico, duro e resistente à corrosão, que em temperatura ambiente, não se oxida facilmente, sendo muito utilizado no ramo da metalurgia e considerado um metal pesado devido a sua densidade ( $7,14 \text{ g/cm}^3$ ) (COPAT, 2010).

Ferro é o segundo metal mais abundante da crosta terrestre e o quarto mais encontrado. É um elemento de transição e em condições normais de temperatura e pressão é sólido e de cor prateada, constituindo o metal mais barato e útil do mundo, com potencial comercial bastante relevante principalmente quando incorporado a ligas. Está presente na

composição de todos os seres vivos sendo essencial para muitos como sendo componente da hemoglobina do sangue, e no caso do ser humano deve estar presente em uma dieta equilibrada (MAÇANITA et al., 2008).

Níquel é o vigésimo segundo elemento mais abundante da crosta terrestre. É um metal branco prateado, dúctil, maleável, possuindo grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação e por este motivo, é usado em sua forma pura para fazer a proteção de peças metálicas; muito usado em ligas ferrosas e não ferrosas e no consumo industrial, melhorando a resistência do aço e sua capacidade de resistir a produtos químicos e está biologicamente presente em enzimas (SILVA, 2001).

Zinco é um metal branco azulado encontrado em todo o meio ambiente. No corpo humano é fundamental para o funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso, pelo crescimento, regula o diabetes, o paladar e o olfato. É característico por sua alta resistência à corrosão, sendo usado para revestir diversos produtos e é facilmente combinado com outros produtos para compor ligas (GONÇALVES DE JESUS, 2001).

Cobre é um metal relativamente raro e usado de diversas formas. Foi o primeiro metal usado pelo homem para confecção de utensílios. Apresenta alta durabilidade e boa resistência à corrosão, é maleável e dúctil, podendo ser moldado em lâminas, fios e bastões, e amplamente aplicado na área elétrica e nos seres vivos atua em processos homeostáticos celulares (LOPES DA SILVA, 2010).

Por ser crescente a preocupação com as questões ligadas à contaminação ambiental, trabalhos recentes seguem a linha de pesquisas que monitoram a presença de metais no meio ambiente (GORUR et al., 2012; RAHMAN et al., 2012; HANSEN, 2012; YI e ZHANG, 2012; CHIBA et al., 2011; MENDIL et al., 2010; DURAL et al., 2007; VIRGA et al., 2007).

### **3. Pesticidas**

Os pesticidas constituem de uma ampla variedade de ingredientes ativos, com diferentes grupos químicos cuja formulação final é indicada para uso direto ou após diluição com solventes ou com outros carreadores e todos têm a propriedade comum de bloquear um processo metabólico vital dos organismos aos quais são tóxicos (RIBEIRO, 2009).



De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), pesticidas são substâncias ou misturas usadas na produção, na colheita ou no armazenamento de alimentos e que interferem nesses processos sendo capazes de prevenir, destruir ou combater espécies indesejáveis.

O uso de pesticidas é atualmente a principal estratégia de combate e prevenção de pragas agrícolas, garantindo alimento suficiente e de qualidade para a população. Esses compostos, porém, são potencialmente tóxicos, podendo causar efeitos adversos à saúde humana (CALDAS & SOUZA, 2000).

A preocupação com a contaminação de ambientes aquáticos aumenta, principalmente, quando a água é usada para o consumo humano (DORES & DELAMONICA-FREIRE, 2001), e a qualidade da água potável bem como a não contaminação dos alimentos só poderá ser assegurada através de programas de monitoramento ambiental (FILIZOLA et al. 2002).

Os riscos de efeitos adversos à saúde humana que estão relacionados ao uso de pesticidas dependem fundamentalmente do perfil toxicológico de cada produto, do tipo e da intensidade da exposição submetidos aos indivíduos e da susceptibilidade da população exposta (DELGADO & PAUMGARTTEN, 2004).

Sendo o Mato Grosso do Sul economicamente voltado à agricultura e em especial a região de Dourados como uma grande produtora de grãos, acredita-se ser de suma importância o conhecimento dos impactos causados pelo uso dos pesticidas nesta região.

Enquanto, nos últimos dez anos, o mercado mundial de pesticidas cresceu 93%, o mercado brasileiro cresceu 190%. O Brasil ultrapassou os Estados Unidos em 2008 e assumiu o posto de maior mercado mundial de pesticidas. Na última safra (entre segundo semestre de 2010 e primeiro semestre de 2011), o mercado nacional de venda de pesticidas movimentou 936 mil toneladas de produtos, sendo 833 mil toneladas produzidas no País, e 246 mil toneladas importadas (ANVISA & UFPR, 2012).

De acordo com o estudo da ANVISA e da UFPR em 2012, existe uma separação do mercado de pesticidas em determinadas categorias de produtos, sendo que os herbicidas representam 45% do total de pesticidas comercializados, os fungicidas respondem por 14% do mercado nacional, os inseticidas 12% e as demais categorias de pesticidas 29%.

Dos pesticidas usados neste estudo temos carbendazim que se trata de um fungicida sistêmico que impede atividades enzimáticas e thiamethoxam que é um inseticida sistêmico do grupo químico dos neonicotinóides que causa riscos à saúde e ao ambiente.

Sendo ambos os pesticidas estáveis tanto a temperatura ambiente como em condições de armazenamento e estocagem, tendo nestes casos meia vida maiores que um ano (FISPQ, 2012). Ambos são usados na região de estudo, principalmente na cultura de milho.

Carbendazim (Figura 1) constitui o ingrediente ativo mais utilizado do grupo dos fungicidas benzimidazóis (BOUDINA et al. 2003). Estudos sobre a persistência destes fungicidas no meio ambiente apresentam resultados variáveis, porém sua permanência prolongada pode causar contaminação ambiental (FERNÁNDEZ et al. 2001).

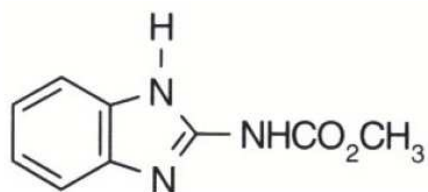


Figura 1: Estrutura química do pesticida carbendazim.

Carbendazim no ambiente pode ser proveniente da degradação do fungicida benomil e possui tempo de meia vida de 2 a 19 horas em água e solo (SANDAHL et al. 2000). Sabe-se que carbendazim apresenta um pequeno efeito sobre a comunidade microbiana do solo, sendo, no entanto altamente tóxico para grande parte da comunidade aquática (PAN, 2006).

O composto carbendazim degrada-se em três fotoprodutos: 2-aminobenzimidazol, isocianato de benzimidazol e monocarbometoxiguanidina; sendo último bastante estável no meio ambiente (BOUDINA et al., 2003).

As principais vias de exposição do homem ao carbendazim envolvem a dieta, processos de fabricação e manuseio do produto, porém devido à pequena toxicidade para mamíferos e baixa taxa de absorção dérmica a intoxicação pela substância é pouco provável em condições normais de uso. Em animais carbendazim é metabolizado em carbamato e outros metabólitos polares que são rapidamente excretados pelas fezes e urina (BASF, 2006).

O thiamethoxam (Figura 2) é utilizado para o controle de pragas nas culturas de café, soja, cana-de-açúcar, citros e outras, por meio de pulverização sobre as folhas, incorporação ao solo ou tratamento de sementes (ANDREI, 2005); e seu uso tem se intensificado nos últimos anos, embora pouco se saiba sobre o seu destino em nossos solos (CASTRO et al. 2008).

Devido às suas características físico-químicas (baixa sorção ao solo e elevada solubilidade em água), apresenta alto potencial de contaminação ambiental, principalmente por meio de lixiviação (BANERJEE et al., 2008).

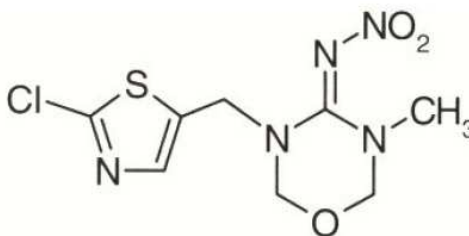


Figura 2: Estrutura química do pesticida thiamethoxam.

Alguns estudos sobre a degradação, sorção e lixiviação do thiamethoxam nas condições edafoclimáticas brasileiras, foram realizados mostrando uma alta persistência e intensa lixiviação do pesticida nos solos (URZEDO et al., 2006) e Scorza Júnior & Rigitano (2012) em seus estudos sugerem que thiamethoxam tem uma degradação significativamente lenta nos solos do Mato Grosso do Sul e que este fator depende da profundidade analisada do solo.

Os inseticidas neonicotinóides são normalmente muito pouco tóxicos aos seres humanos devido a sua grande seletividade para insetos, mas mesmo assim apresentam alguns problemas para outros seres vivos (BITTENCOURT, 2008), sendo pouco tóxico a mamíferos, mas muito tóxico a alguns invertebrados aquáticos (MAIENSFISCH et al., 2001).

De acordo com a FISPQ (2012) a forma de contato mais provável do ser humano com o composto é durante sua aplicação, mas este não é classificado como irritante a pele e olhos, porém todas as medidas de segurança devem ser tomadas para seu manuseio.

#### 4. REFERÊNCIAS

ANDREI, E.; **Compêndio de defensivos agrícolas**. 7.ed. Organizações Andrei, São Paulo. 2005. 1141 p.

ANVISA e UFPR. **Seminário de mercado de agrotóxico e regulação**. ANVISA, Brasília, 11 abril de 2012.

BANERJEE, K.; PATIL, S. H.; DASGUPTA, S.; OULKAR, D. P.; ADSULE, P. G.; Soprtion of thiamethoxam in three Indian soils. **Journal of Environmental Science and Health B**, v. 43, p. 151-156, 2008.

BASF – **The Chemical Company**. Informativos técnicos: Modo de ação-benzimidazóis, 2006. Disponível em: [http://www.agro.basf.com/produtos/informativos/fungicidas/modo\\_de\\_acao\\_pric/benzimidazios](http://www.agro.basf.com/produtos/informativos/fungicidas/modo_de_acao_pric/benzimidazios) acesso em janeiro de 2013.

BITTENCOURT, L. M.; **Dissipação e monitoramento dos inseticidas clorpirofós e thiamethoxam em tubérculos e solo cultivados com batata (*Solanum tuberosum L.*)**. 2008. Dissertação (Pós-graduação em Agronomia), Universidade Federal de Viçosa.

BOUDINA, A.; EMMELIN, C.; BAALIOUAMER, A.; GRENIER-LOUSTALOT, M. F.; CHOVELON, J. M.; Photochemical behavior of carbendazim in aqueous solution. **Chemosphere**. v. 50, p. 649-655, 2003.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K.; Avaliação do risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Revista de Saúde Pública**. v. 34, p. 529-537, 2000.

CARMO, C. A.; ABESSA, D. M. S.; NETO, J. G. M.; Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente-SP, Brasil. **O mundo da saúde**. v. 35, p. 64-70, 2011.

CASTRO, N. R. A.; RIGITANO, R. L. O.; LIMA, J. M.; GUERREIRO, M. C.; Lixiviação do inseticida thiamethoxam em macrolisímetros de duas classes de solo. **Ciência e Agrotecnologia**. v. 32, p. 1818-1823, 2008.

CHIBA, W. A. C.; PASSEARINI, M. D.; BAILO, J. A. F.; TORRES, J. C.; TUNDISI, J. G.; Seasonal study of contamination by metal in water and sediment in a sub-basin in the Southeast of Brazil. **Brasilian Journal of Biology**. v. 71, p. 833-843, 2011.

COPAT, C.; BELLA, F.; CASTAING, M.; FALLICO, R.; SCIACCA, S.; FERRANTE, M.; Heavy metals concentrations in fish from Sicily (Mediterranean Sea) and evaluation of Dhaka export processing zone and its impact on Bangshi River water, Bangladesh. **Journal of Nature Science and Sustainable Technology**. v. 4, p. 91-110, 2010.

DELGADO, I. F.; PAUMGARTTEB, F. J. R.; Intoxicação e uso de pesticidas por agricultores do Município de Paty dos Alferes, Rio de Janeiro, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**. v. 20, p. 180-186, 2004.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M.; Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise preliminar. **Química Nova**. v. 24, p. 27-36, 2001.

DURAL, M.; GOKSU, M. Z. L.; OZAK, A. A.; Investigation of heavy metals levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. **Food Chemistry**. v. 102, p. 415-421, 2007.

FADIGAS, F.S.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A.A.; Solos e Irrigação, **Bragantia**. v. 61, p. 151-159, 2002.

FERNÁNDEZ, M.; RODRIGÉZ, R.; PICÓ, Y.; MANES, J.; Liquid Chromatography-mass spectrometric determination of post-harvest fungicides in citrus fruits. **Journal of Chromatography A**. v. 912, p. 301-310, 2001.

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

GONÇALVES DE JESUS, C. A.; Zinco. **Balanco Mineral Brasileiro**. v. 2, p. 1-15, 2001.

GORUR, F. K.; KESER, R.; AKÇAY, N.; DIZMAN, S.; Radioactivity and heavy metals concentration of some commercial fish species consumed in the Black Sea Region of Turkey. **Chemosphere**. v. 87, p. 356-361, 2012.

GUHATHAKURTA H.; KAVIRAJ A.; Heavy metal concentration in water, sediment, shrimp (*Penaeus monodon*) and mullet (*Liza parsia*) in some brackish water ponds of Sunderban, India. **Marine Pollution Bulletin**. v. 40, p. 914-20, 2000.

HANSEN, A. M.; Lake sediment cores a indicators of historical metal (liod) accumulation – A case study in Mexico. **Applied Geochemistry**. v. 27, p. 1745-1752, 2012.

IBGE. **Área territorial oficial**. Resolução da Presidência do IBGE de nº 5 (R.PR-5/02). Julho de 2010.

Incra - Instituto **Nacional de Colonização e Reforma Agrária**. Estatísticas cadastrais municipais. Disponível em: <http://www.incra.gov.br/htm/serveinf/htm/es>, acesso em janeiro de 2013.

IUPAC – **International Union of Pure and Applied Chemistry**. Pesticides. Disponível em: <http://www.iupac.org> acesso em janeiro de 2013.

LANDRIGAN, P. J.; NORDBERG, G. F.; Handbook on the toxicology of metals. San Diego, **California Elsevier**. v. 16, p. 319-337, 2007.

LOPES DA SILVA, E.; **Cobre: Ocorrência, obtenção industrial, propriedades e utilização, 2010**. Disponível em: <http://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/cobre-ocorrencia-obtencao-industrial-propriedades-e-utilizacao.htm>. Acesso em dezembro de 2012.

MAÇANITA, A.; **Grupo de produção de conteúdos químicos, 2008**. Disponível em: <http://e-escola.ist.utl.pt/topico.asp?hid=466>. Acesso em dezembro de 2012.

MAIENSFISCH, P.; HUERLINANN, H.; RINDLISBACHER, A.; GSELL, L.; DETTWILER, H.; HAETTENSCHWILER, J.; SIEGER, E.; WALTI, M.; **Pesticide Management Science**. v. 57, 165p, 2001.

MARÇAL, W. S.; GASTE, L.; NASCIMENTO, M. R. L.; OLIVEIRA, H. S.; Teores de chumbo em suplementos minerais comercializados no Mato Grosso do Sul. **Ciência Rural**. v. 33, p. 775-778, 2003.

MENDIL, D.; UNAL, O. F.; TUZEN, M.; SOLYLAK, M.; Determination of trace metals in different fish species and sediments from the River Yesilirmak in Tokat, Turkey. **Food and Chemical Toxicology**. v. 48, p. 1383-1392, 2010.

MENESES, T. S.; **Fauna, pesca e contaminação por metais pesados em pescado de tubarões no litoral de Sergipe**. 2008. Dissertação (Pós-graduação em Saúde e Ambiente) Universidade Tiradentes, Aracajú.

MIRANDA, J. B.; SILVA, H. K. P.; Avaliação da contaminação por metais pesados nas áreas estuarinas de Pernambuco: Uma revisão bibliográfica. **Revista Ciência, Tecnologia e Humanidades do IFPE**. v. 3, p. 109-123, 2011.

PAN – **Pesticides Action network**. Carbendazim: Identification, toxicity, use, water pollution potencial, ecological toxicity and regulatory information, 2006. Disponível em: <http://www.pesticideinfo.org> acesso em janeiro de 2013.

PIRES, D. X.; CALDAS, E. D.; RECENA, M. C. P.; Uso de agrotóxicos e suicídios no estado de Mato Grosso do Sul, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**. v. 21, p. 598-605, 2005.

RAHMAN, M. S.; MOLLA, A. H.; ARAFAT, S. M. Y.; Status of pollution around possible health risks to consumers. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 88, p. 78–83, 2010.

RAHMAN, M. S.; MOLLA, A. H.; SAHA, N.; RAHMAN, A.; Study on heavy metals levels and its risk assesment in some edible fishes from Bangshi River, Savar, Dhaka, Bangladesh. **Food Chemistry**. v. 134, p. 1847-1854, 2012.

RIBEIRO, W. F.; **Análise de traços do pesticide carbendazim por voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbon vítreo modificado com nanotubos de carbono**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) departamento de Química da Universidade de João Pessoa.

SAMPAIO, A. C. S.; **Metais pesados na água e sedimentos dos rios da bacia do alto Paraguai**. 2003. Dissertação (Pós-graduação em tecnologias Ambientais). Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.

SANDAHL, M.; MATHIASSEN, L.; JONSON, J. A.; Determination of thiophanate-methyl and its metabolites at trace level in spiked natural water using the supported liquid membrane extraction and the microporus membrane liquid-liquid-extraction techniques combined on-line with high-performace liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**. v. 893, p. 123-131, 2000.

SARAIVA, M. A. M.; **Metais pesados em amostras de horizontes superficiais de solos como indicadores ambientais na bacia hidrográfica do rio Taquarizinho, MS.** 2007. Dissertação (Pós-graduação em tecnologias Ambientais). Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; **Embrapa agropecuária oeste estuda o risco de contaminação dos recursos hídricos da bacia do rio dourados por pesticidas,** 2013. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, artigo ¼ disponível em: <http://www.cpa0.embrapa.br/portal/artigos/artigos/artigo3.html> acesso em março de 2013.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; RIGITANO, R. L. O.; Sorção, degradação e lixiviação do inseticida tiametoxam em dois solos do Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.** v. 16, p. 564-572, 2012.

SILVA, C. S.; Níquel, bem mineral. **Balanco Mineral Brasileiro.** v. 1, p. 1-18, 2001.

SYNGENTA: FISPQ- **Ficha de informação e segurança de Produtos Químicos em acordo com a NBR-14725.** Impressa em 26/01/2012.

TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L. G.; MUNTAU, H.; VAN LEEUWEN, H. P.; LOBINSKI, R.; Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. **Pure and Applied Chemistry.** v. 72, p. 1453-1470, 2000.

URZEDO, A. P. F. M.; RIGITANO, R. L. O.; LIMA, J. M.; CASTRO, N. R. A.; Sorção do inseticida tiametoxam em amostras de solos da região de Lavras-MG. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente.** v. 16, p. 71-80, 2006.

VIEIRA, L. M.; GALDINO, S.; Agrotóxicos na Bacia do alto Taquari e potenciais impactos no Pantanal, **Comunicado Técnico Embrapa.** p. 1-4, 2005.

VIRGA, R. H. P.; GERALDO, L. P.; SANTOS, F. H.; Avaliação da contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos.** v. 27, p. 779-785, 2007.

YI, Y. J.; ZHANG, S. H.; The relationships between fish heavy metal concentrations and fish size in the upper and middle reach of Yangtze River. **Procedia Environmental Sciences.** v. 13, p. 1699-1707, 2012.

## **CAPÍTULO 2 - AVALIAÇÃO DE METAIS EM PEIXES (*Astyanax altiparanae*, *Leporinus friderici* e *Hypostomus strigaticeps*), ÁGUAS E SEDIMENTOS COLETADOS NO CÓRREGO CURRAL DE ARAME, DOURADOS, MS**

**Giovana Tôrres Rosso, Cynthia de Barros Mansur e Claudia Andrea Lima Cardoso**

Centro de Pesquisa em Biodiversidade (CP-Bio), UEMS, Cidade Universitária de Dourados, Caixa Postal 351- CEP: 79804-970, MS, Brasil

**Yzel Rondon Suárez**

Centro Integrado de Análise e Monitoramento Ambiental (CINAM), UEMS, Cidade Universitária de Dourados, Caixa Postal 351- CEP: 79804-970, MS, Brasil

### **RESUMO**

Metais pesados são lançados no meio ambiente de diversas maneiras, portanto, este estudo tem como objetivo avaliar a concentração de alguns metais (ferro, zinco, cobre, níquel e cromo) em diferentes matrizes (peixe, água e sedimento) que compõem o ecossistema do córrego Curral de Arame, Dourados, MS. Este estudo tem como foco principal analisar três espécies de peixes (*Astyanax altiparanae*, *Leporinus friderici* e *Hypostomus strigaticeps*) que ocorrem na região e são frequentemente usadas como alimento pela população ribeirinha. As coletas foram realizadas nos meses de outubro e dezembro de 2011 e fevereiro, abril e junho de 2012, em 4 pontos do córrego. As análises de metais nas três matrizes foram realizadas empregando absorção atômica e nas amostras de água também foram analisados alguns parâmetros físicos químicos. Aos dados foi aplicada análise estatística multivariada (MANOVA). Nas amostras de peixe e água o metal que melhor destacou a diferença entre os pontos foi zinco e nas amostras de sedimento o ferro. Os resultados apresentados para água e sedimento não excedem aos valores máximos permitidos pela legislação e os peixes do córrego mostraram-se boas fontes desses metais e dentro dos limites permitidos pela legislação.

**Palavras-chave:** peixe, cobre, zinco, cromo, ferro, níquel



## ABSTRACT

Heavy metals are released into the environment in many ways, therefore, this study aims to evaluate the concentration of some metals (iron, zinc, copper, nickel and chromium) in different matrices (fish, water and sediment) that make up the ecosystem stream Curral of Arame, Dourados, MS. This study focuses mainly on analyzing three species of fish (*Astyanax altiparanae*, *Leporinus friderici* and *Hypostomus strigaticeps*) that occur in the region and are often used as food for the local population. Samples were collected in october and december of 2011 and february, april and june of 2012, at 4 points of the stream. Analyses of metals in the three arrays were performed using atomic absorption and water samples were also analyzed some physical parameters chemicals. Data was applied multivariate analysis (MANOVA). In the samples of water and fish metal as better highlighted the differences between the points is zinc and the iron sediment samples. The results presented for water and sediment do not exceed the maximum allowed by law and the fish stream proved good sources of these metals and the extent allowed by law.

**Key-words:** fish, copper, zinc, chromium, iron, nickel

## 1. INTRODUÇÃO

Os metais pesados são lançados no meio ambiente de diversas maneiras, seja através da poluição pelos veículos, seja por atividades industriais, combustíveis fósseis, bem como por atividades de urbanização e agrícolas. O lançamento de metais pesados no ambiente causa uma série de problemas ambientais devido a sua não-degradabilidade e persistência no meio, podendo se acumular na cadeia alimentar e representar grande risco a saúde humana (GORUR et al., 2012).

Os metais pesados são componentes naturais de ambientes aquáticos, porém seus níveis têm aumentado muito em função de atividades industriais, agrícolas e de mineração e sabe-se que metais são potencialmente prejudiciais aos organismos aquáticos em determinados níveis de exposição e absorção. A presença de metais pesados em ambientes aquáticos torna-se uma problemática e uma ameaça à saúde dos organismos ali presentes e indiretamente dos seres humanos (KALAY & CANLI, 2000).

No ambiente aquático os metais pesados podem bioacumular, e uma vez acumulados nos tecidos dos animais deste meio, podem atingir níveis elevados causando riscos aos animais e ao meio ambiente (VANDECASTEELE & BLOCK, 1991).

Os seres humanos são expostos a uma grande gama de toxinas de metais pesados todo o tempo, e devido à industrialização a carga de metais a que a população vem sendo exposta tem aumentado muito, embora muitos destes metais estejam presentes naturalmente no meio, hoje em dia os metais pesados são abundantes na água, no ar e no solo, devido à maior utilização desses compostos (DURAL et al., 2007).

Alguns metais como cromo, níquel, ferro, cobre e zinco, são considerados elementos essenciais ao metabolismo humano, mas em excesso podem levar a distúrbios nos organismos e até a morte (VIRGA et al., 2007). Geralmente suas concentrações naturais no meio estão na ordem de parte por milhão ou parte por bilhão que representa quantidade necessária para a manutenção dos ciclos químicos, e a preocupação está em ambientes onde estas concentrações passam do limite natural e se tornam tóxicas (LEMES, 2001).

A entrada de substâncias antropogênicas nos cursos de água altera os parâmetros físicos-químicos bem como a presença de alguns microorganismos (EZAKI et al., 2011). Os metais pesados bem como outras espécies químicas, estão também dissolvidos em águas intersticiais, sedimentos, ou adsorvidos às partículas dos sedimentos; estas águas intersticiais são consideradas parte do ambiente aquático, pois os elementos nelas presentes estão biodisponíveis, sendo então importantes eco toxicologicamente. O acúmulo de metais que ocorre nestas águas bem como nas águas de superfície, podem resultar na toxicidade destas e de maneira indireta dos animais aquáticos ali presentes (SILVÉRIO et al., 2006).

A concentração de metais pesados em sedimentos é um parâmetro importante para a identificação de fontes de poluição e também para avaliar níveis de poluição nos ecossistemas aquáticos (COUTINHO DE JESUS et al., 2004).

Milhares de produtos químicos, compostos tóxicos, substâncias persistentes no meio, tais como metais pesados e outros poluentes são utilizados em todo o mundo (UNEP, 2011); para tanto, se faz importante um estudo da presença de metais como cromo, ferro, níquel, zinco e cobre no meio ambiente. Metais estes, que em geral são resistentes e em sua maioria abundantes também na crosta terrestre, e ainda levando em consideração a existência de uma legislação vigente que aborda níveis de contaminação e punições para os

crimes desta espécie, torna-se cada vez mais evidente a necessidade de estudos com caráter investigativo.

Para tanto, este estudo tem como objetivo quantificar a presença dos metais pesados cromo, ferro, níquel, zinco e cobre, em amostras de água, sedimento e de três espécies de peixes frequentes na região (*Astyanax altiparanae*, *Leporinus friderici* e *Hypostomus strigaticeps*) em avaliações sazonais e espaciais no córrego Curral de Arame, localizado no Município de Dourados/MS.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Coleta das amostras e armazenamento**

A área em estudo localiza-se em Dourados no estado do Mato Grosso do Sul, na latitude de 22°13'18.54" Sul e longitude de 54°48'23.09" Oeste e com altitude de 452m (Figura1). A região é constituída por fazendas onde predominam as culturas de milho, soja, feijão e recentemente um notável avanço na cultura da cana-de-açúcar; o que consolida a cidade como pólo regional de serviços agropecuários. Tem clima tropical de altitude, de verões brandos, sendo seco no inverno e tropical úmido no verão, apresentando médias anuais de precipitação entre 1400-1500 mm.

As coletas foram realizadas nos meses de outubro (Out/11) e dezembro (Dez/11) de 2011 e nos meses de fevereiro (Fev/12), abril (Abril/12) e junho (Jun/12) de 2012, quando em Out/11 choveu 127,7 mm; em Dez/11 choveu 77,6 mm; em Fev/12 foram 122,0 mm; em Abril/12 187,8 mm e em Jun/12 choveu 216,8 mm (dados de pluviosidade obtidos da Embrapa Agropecuária Oeste).

Os pontos de coleta das amostras foram distribuídos visando uma melhor estratégia para o estudo do processo de retenção dos metais, tendo como base os aspectos de influência agrícola e humana. Os quatro pontos têm como objetivo avaliar a variação da concentração dos metais ao longo do rio onde é possível observar uma mescla de vegetação de cerrado muitas vezes bastante depreciada e plantações das culturas típicas da região.

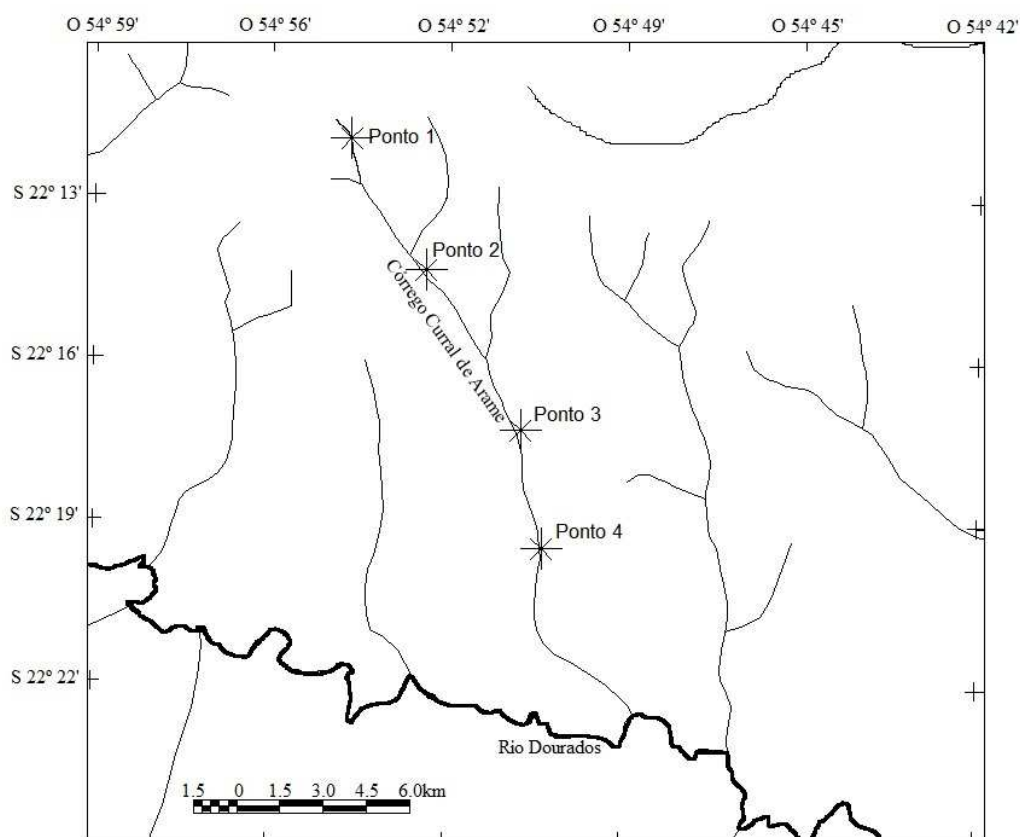


Figura 1- Mapa da localização dos pontos de coleta ao longo do córrego Curral de Arame, Dourados – MS, vista geral dos pontos.

Em cada local de amostragem foram armadas duas redes de espera com malhas variando entre 1,5 e 4 cm de entrenós adjacentes, que permaneceram no local por 24 horas. No ponto 1, por se tratar das proximidades da nascente do rio, determinou-se que neste não seriam armadas redes em nenhuma das coletas. Após as 24 horas, todos os exemplares de peixes presos nas redes foram coletados e acondicionados em sacos de polietileno etiquetados e então depositados em uma caixa térmica para serem transportadas ao laboratório. Os peixes foram armazenados em freezer  $-5^{\circ}\text{C}$  para posterior retirada da musculatura para realização das análises.

Foram coletadas, manualmente, três amostras de 1L de água num raio de 50m, as quais no momento da coleta foram medidas a temperatura e o oxigênio dissolvido (Oxímetro da marca YSI, modelo 55), armazenadas em frascos de polietileno e etiquetadas. Em laboratório foram realizadas as medidas de condutividade com a utilização de um Condutivímetro de célula de constante  $K=1,0$  da marca GEHAKA e modelo CG 2200. As medidas de pH foram realizadas com a utilização de um potenciômetro com

eletrodo de vidro combinado para pH, HANNA modelo HI 3221. Após a realização das medidas as amostras foram armazenadas em freezer -5 °C.

As dez amostras de sedimento coletadas, manualmente, de cada ponto num raio de 50 m foram armazenadas em sacos de polietileno. Todas as amostras foram etiquetadas, e então depositadas em uma caixa térmica para serem transportadas ao laboratório onde as amostras foram transferidas para placas de Petri e congeladas em freezer -5 °C.

Entre a coleta e a finalização das análises dos metais o tempo médio foi de 30 dias para todas as matrizes.

## **2.2. Preparo e extração das amostras**

As amostras de peixes foram descongeladas à temperatura ambiente e secas em estufa a 50 °C por duas horas quando então cerca de 1g da musculatura seca foi transferida para tubos de ensaio de boro silicato. Em seguida adicionado 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 2,5 mL de HClO<sub>4</sub> concentrado, deixando reagir por 24 horas. A amostra foi levada a um tubo digestor a 600 °C e aquecida até próximo à secura. Posteriormente foi resfriada, redissolvida em 3 mL de água ultrapurificada (Human UP 900/Scholar-UV), adiciona-se 1 mL de HCl concentrado e o volume é completado com água ultrapurificada em balão volumétrico de 5 mL. A amostra foi então transferida para frascos de polietileno para a realização das leituras, sendo diluídas quando necessário.

As amostras de água foram descongeladas e quando retornaram a temperatura ambiente então 10 mL de água passaram pelo procedimento supracitado acima para as amostras de água.

As amostras de sedimento armazenadas foram descongeladas em temperatura ambiente e secas em estufa a 100°C por aproximadamente duas horas. Feito isto, as amostras foram peneiradas (peneira de alumínio de 18 mesh) para uniformização da amostra para análise e foram utilizadas apenas as frações de sedimento que passaram pela peneira, sendo descartadas as frações que ficaram retidas.

A digestão das amostras dos sedimentos foi realizada por via úmida. Pesou-se 4,0 gramas de sedimento seco (em balança analítica da Shimadzu AY220 (precisão 0,1 mg), colocado em erlenmeyer de 125 mL, tampados com vidro relógio sendo, a seguir, adicionados 20 mL de uma solução concentrada de HNO<sub>3</sub>(1:1 v\v), mantendo em chapa de aquecimento a 100 °C (Bloco Digestor Tecnal modelo TE-040/25), por 20 minutos sob

refluxo. Passado o tempo, resfriou-se a amostra, adicionou-se 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e retornou-se a chapa de aquecimento a 100 °C, por 30 minutos sob refluxo, até despreendimento de toda a fumaça (processo repetido três vezes). Na terceira adição de 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado deixou-se o mesmo por duas horas na chapa de aquecimento sob refluxo. Passadas então as duas horas, resfriou-se o sistema e adicionou-se 4 mL de água destilada e 6 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, levando ao aquecimento e deixando que a efervescência minimizasse sob refluxo. Resfriou-se novamente, adicionou-se mais 4 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% e retornou o sistema para a chapa de aquecimento a 100 °C, deixando por duas horas sob refluxo, resfriou-se o sistema novamente, adicionou-se 20 mL de HCl concentrado e retornou-se o erlenmeyer para a chapa de aquecimento a mesma temperatura por mais 15 minutos sob refluxo. Finalmente resfriou-se a amostra, filtrou-se e elevou-se o volume para 5 mL em balão volumétrico. Posteriormente, o material foi transferido para frascos de polietileno e estas soluções quando necessárias foram diluídas para realização das leituras.

As metodologias aplicadas às três matrizes tiveram como referência Standard Methods 19<sup>th</sup> ed.

### **2.3. Procedimentos analíticos para determinação dos teores de metais**

As medidas foram realizadas em triplicata no Espectrofotômetro de absorção atômica empregando ar/acetileno da marca Shimadzu, modelo AA7000.

Os metais analisados foram Cr, Fe, Ni, Zn e Cu. As condições experimentais de análises para cada metal, utilizando o espectrofotômetro de absorção atômica em chama estão descritas na Tabela 1.

As concentrações dos metais presentes nas amostras das três matrizes (peixe, água e sedimento), foram calculadas a partir da construção de curvas de calibração específicas para cada elemento, com no mínimo cinco pontos e apresentando coeficientes de determinação iguais ou superiores a 0,9992 (Tabela 1).

Tabela 1- Condições operacionais utilizadas para as medidas de espectrofotometria de absorção atômica na determinação dos metais estudados e o coeficiente de determinação obtido empregando o método de padrão externo.

Elemento	Faixa linear (mg/L)	$\lambda$ (nm)	Coeficiente de determinação ( $R^2$ )
Cr	0,1 – 12,0	357,9	0,9998
Fe	0,2 – 9,0	248,3	0,9996
Ni	0,2 – 8,0	232,0	0,9992
Zn	0,1 – 6,0	213,9	0,9992
Cu	0,2 – 6,0	324,7	0,9994

#### 2.4. Análise estatística

Por se tratarem de quatro pontos e três matrizes (peixe, água e sedimento) ao longo de cinco coletas, optou-se por uma análise de variância multivariada (MANOVA) usando-se o Software SYSTAT 12.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As espécies de peixes usadas no estudo foram *Astyanax altiparanae* (Lambari de calda amarela), *Leporinus friderici* (Piau) e *Hypostomus strigaticeps* (Cascudo), que foram as espécies coletadas em maior número e que frequentemente são pescadas na região. Em função do consumo de algumas espécies por pescadores locais a musculatura foi escolhida para ser analisada em relação aos metais.

Em relação à análise de metais em rios e córregos com as espécies *Astyanax altiparanae*, *Leporinus friderici* e *Hypostomus strigaticeps* não encontramos trabalhos na literatura. Em *A. altiparanae*, Orsi et al. (2004) realizaram um estudo sobre a estrutura populacional no médio rio Paranapanema no Paraná e Gomiero & Braga (2003) estudaram a alimentação desta espécie com enfoque para a ingestão de sementes na bacia do rio Corumbataí em São Paulo.

Benedito-Cecilio et al. (2005) avaliaram variações fisiológicas de *L. friderici* em decorrência de alterações ambientais, no reservatório do Corumbá em Goiás, e Braga (2001) estudou parâmetros de crescimento e mortalidade desta espécie no reservatório de Volta Grande nos estados de Minas Gerais e São Paulo.

Borba et al. (2010), com o intuito de buscar marcadores populacionais, realizou análises filogenéticas e filogeográficas em populações de *H. strigaticeps* na bacia do Alto Rio Paraná e Cardone et al. (2006) investigou as variações dos parâmetros limnológicos do rio Corumbataí como sendo responsáveis por variações na dieta e na captura de peixes da espécie.

As médias das medidas de oxigênio dissolvido, temperatura, pH e condutividade das amostras de água em cada ponto em que as coletas foram realizadas estão descritas na Tabela 2.

Observa-se uma variação considerável dos valores de oxigênio dissolvido apenas no mês de abril de 2012, variações bruscas de temperatura nos meses de outubro de 2011 e abril de 2012, sendo o mês de abril com temperaturas mais baixas de todos os meses de coleta. Pode-se observar também valores de pH mais elevados nas primeiras coletas, o que também ocorreu com os valores de condutividade.

De acordo com a resolução CONAMA nº 357 de 2005, as águas doces que podem ser empregadas para consumo humano após tratamento convencional ou avançado, também podem ser usadas para pesca, irrigação e para alguns animais beberem (águas doce de classe três), não devem ter valores de oxigênio dissolvido inferior a 4,00 mg/L e neste estudo foram determinados valores que variaram de 5,67 a 7,71 mg/L. Valores de pH entre 6,00-9,00 são indicados pela legislação CONAMA, o que verifica-se apenas nas amostras de Out/11 e Dez/11, e não são mencionados valores de condutividade (Tabela 2).

A toxicidade de um elemento em água pode variar em função do pH e de teores de carbono dissolvidos e em suspensão, e a forma mais tóxica de um metal é quando este se encontra como cátion ou ligado a cadeias carbônicas (BAIRD, 2002; FURTADO, 2007).

Se o pH no momento da coleta for levemente ácido, como ocorre neste estudo a partir da coleta de Dez/11, este proporcionará a solubilidade de alguns metais como cobre, zinco e ferro, de maneira a torná-los biodisponíveis (SOUZA et al., 2009).

Podemos perceber que valores mais elevados de pH e condutividade da água nas primeiras coletas não influenciaram nas concentrações dos metais em peixes (Tabelas 2-3), e nos meses de outubro de 2011 e abril de 2012 verificamos que um alto índice de espécimes deixaram de ser coletados, e podemos atribuir este fato as temperaturas mais altas nestes dois meses de coletas (Tabelas 2-3).



Tabela 2: Valores de parâmetros físico-químicos obtidos com amostras de água coletadas no córrego Curral de Arame.

	O.D. (mg/L) (M±DP)				Temp (°C) (M±DP)			
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
Out/11	7,60±0,01	8,52±0,01	7,02±0,05	7,26±0,04	18,20±0,01	17,50±0,01	22,10±0,01	20,90±0,01
Dez/11	7,60±0,03	8,08±0,04	6,50±0,16	7,74±0,01	23,80±0,01	24,30±0,01	24,00±0,01	24,60±0,01
Fev/12	6,80±0,01	7,02±0,01	7,00±0,06	7,40±0,02	24,00±0,01	24,30±0,01	26,80±0,01	24,00±0,01
Abril/12	4,69±0,15	5,65±0,09	5,69±0,06	6,59±0,10	19,30±0,02	14,20±0,03	16,40±0,01	16,00±0,02
Jun/12	7,78±0,01	7,65±0,01	6,68±0,01	8,00±0,01	22,50±0,01	20,40±0,01	22,00±0,01	19,30±0,01
	pH (M±DP)				Cond (µS/cm) (M±DP)			
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
Out/11	7,64±0,01	7,54±0,01	7,43±0,01	7,35±0,03	45,40±0,05	48,20±0,46	39,70±0,15	46,10±0,12
Dez/11	5,69±0,01	5,98±0,07	6,66±0,06	6,60±0,06	52,68±0,01	60,71±0,01	52,97±0,05	60,93±0,01
Fev/12	7,22±0,01	5,95±0,08	5,11±0,09	5,13±0,02	44,90±0,05	52,20±0,06	52,40±0,09	50,50±0,01
Abril/12	6,30±0,06	5,75±0,11	5,60±0,01	5,42±0,13	42,80±0,03	27,30±0,18	39,50±0,03	31,60±0,08
Jun/12	6,05±0,02	5,68±0,07	5,62±0,02	5,67±0,03	36,00±0,11	39,60±0,05	38,40±0,02	38,70±0,01

O.D.: oxigênio dissolvido, Temp.: temperatura, pH: pontencial hidrogeniônico, Cond.: condutividade, M:média, DP:desvio padrão. Valores de referência do CONAMA: O.D. inferior a 4,0 mg/L; pH entre 6,00-9,00; e não menciona valores de condutividade.

Dural et al. (2007), mostram em seus resultados que de maneira geral o acúmulo de metais ocorre em maior quantidade no fígado e nas brânquias e em menor quantidade na musculatura dos peixes, sendo os primeiros, considerados bons bioindicadores da exposição por metais por serem responsáveis por metaboliza-los. Entretanto a musculatura é a parte, em geral consumida pela população, assim o conhecimento da concentração de metais pesados em peixes é importante no que diz respeito à gestão do meio ambiente e à saúde humana.

Nas três espécies de peixes (*A. altiparanae*, *L. friderici* e *H. strigaticeps*) analisadas observa-se a presença constante, porém com pequenas variações nas proporções de zinco, cobre e ferro. Exceto para *A. altiparanae* e *H. strigaticeps* na coleta de dezembro de 2011, quando as espécies não apareceram na amostragem.

Os valores médios de zinco variaram entre 22,20-28,10 mg/Kg, não ultrapassando valores permitidos pela ANVISA, Portaria n° 685 de 27 de agosto de 1998, para pescado *in natura* (50 mg/Kg); cobre entre 4,90-7,80 mg/Kg, também não ultrapassando 30 mg/Kg estipulados pela ANVISA como limite e ferro entre 39,00-50,40 mg/Kg que não tem valores máximos estipulados (Tabela 3).

Em termos de nutrição humana os peixes analisados são boas fontes destes metais. Se um indivíduo adulto consumir uma porção de peixe de 200 g estará ingerindo em média entre 30-37% de zinco, 33-52% de cobre, 56-72% de ferro em relação os valores de ingestão diária recomendada (IDR) para um indivíduo adulto pela Portaria ANVISA n° 33 de 13 de janeiro de 1998, que traz os valores ideais de 15 mg para zinco, 3 mg pra cobre e 14 mg para ferro (Tabela 3).

Para análise estatística dos dados, as amostragens das espécies de peixes foram separadas didaticamente em duas estações (chuvosa e seca), porém a ocorrência de chuvas foi frequente antes de cada coleta. A amostragem de peixes apresentou variações ao longo das coletas e este fato muitas vezes está ligado à condição climática ou até mesmo a instabilidade do córrego, acarretando assim em uma carência de exemplares de peixes.

Como resultado desta análise nas amostras de peixes, tem-se um Wilk's Lambda de 0,534; F=13,98 e p< 0,001; com uma diferença significativa entre as estações de coleta, e sendo zinco o metal que melhor evidencia esta diferença nas três espécies (Figuras 2-4).

Levando- se em consideração as três espécies de peixes em suas amostragens para estação chuvosa e seca, temos que a maior variação nas concentrações dos metais nos

períodos ocorreu para *A. altiparanae*, onde as concentrações de zinco e cobre aumentaram de um período para outro e a concentração de ferro diminuiu (Tabela 3, Figura 2) e alguns estudos mostram que vários fatores podem influenciar no acúmulo de metais em tecidos de peixes, entre eles a estação de coleta e os parâmetros físico-químicos da água (KARGIN, 1996; JEZIERSKA & WITESKA, 2001).

Em *L. friderici* as concentrações de zinco, cobre e ferro permaneceram constantes nos dois períodos de coleta (Tabela 3, Figura 3), e em *H. strigaticeps*, apenas as concentrações de zinco sofreram alterações e estas aumentaram (Tabela 3, Figura 4).

Conforme mostra a análise estatística dos dados, zinco é o metal que mais evidencia a diferença entre os pontos, mesmo não sendo o que aparece em maior concentração, entretanto é o metal que sofre variações nas duas espécies (*A. altiparanae* e *H. strigaticeps*), sendo este o fato que o destaca dos demais metais (Figuras 2-4).

Tabela 3: Valores médios de metais em amostras de peixes do córrego Curral de Arame-Dourados/MS.

/Concentrações médias (mg/kg) ± desvio padrão									
	<i>Astyanax altiparanae</i>			<i>Leporinus friderici</i>			<i>Hypostomus strigaticeps</i>		
	P2	P3	P4	P2	P3	P4	P2	P3	P4
zinco									
*Out/11	NC	24,60±0,01	24,30±0,01	20,10±0,02	NC	20,30±0,01	26,90±0,02	NC	NC
*Dez/11	NC	NC	NC	21,20±0,01	21,60±0,01	21,40±0,01	NC	NC	NC
*Fev/12	24,02±0,01	24,40±0,01	24,25±0,01	21,20±0,01	21,20±0,01	NC	NC	27,25±0,01	27,00±0,01
**Abril/12	25,25±0,01	NC	NC	NC	21,20±0,01	NC	27,40±0,02	NC	NC
**Jun/12	NC	NC	24,40±0,01	NC	21,25±0,02	NC	NC	NC	28,10±0,02
cobre									
*Out/11	NC	5,40±2,01	5,30±0,02	5,00±0,02	NC	5,10±0,03	6,00±0,02	NC	NC
*Dez/11	NC	NC	NC	5,00±0,01	4,80±0,01	4,90±0,01	NC	NC	NC
*Fev/12	5,50±0,01	5,60±0,01	5,50±0,01	NC	4,90±0,02	4,90±0,01	NC	7,15±0,01	7,00±0,01
**Abril/12	6,05±0,01	NC	NC	NC	4,90±0,01	NC	7,60±0,02	NC	NC
**Jun/12	NC	NC	6,80±0,13	NC	4,95±0,01	NC	NC	NC	7,80±0,03
ferro									
*Out/11	NC	42,60±0,02	42,80±0,04	39,15±0,01	NC	38,90±0,02	45,60±0,03	NC	NC
*Dez/11	NC	NC	NC	39,09±0,01	39,60±0,02	40,20±0,01	NC	NC	NC
*Fev/12	42,90±0,01	42,80±0,01	42,95±0,01	40,30±0,01	40,10±0,02	NC	NC	50,75±0,01	50,20±0,01
**Abril/12	41,75±0,01	NC	NC	NC	40,50±0,02	NC	49,80±0,01	NC	NC
**Jun/12	NC	NC	41,60±0,01	NC	40,40±0,01	NC	NC	NC	49,75±0,11

NC: não coletado. ANVISA 685/1998 valores máximos permitidos no pescado in natura: zinco: 50 mg/Kg; cobre: 30 mg/Kg; ferro: valor não estipulado. ANVISA 33/1998 Ingestão Diária Recomendada (IDR) para um adulto: zinco: 15 mg; cobre: 3 mg; ferro: 14 mg. \*Meses que correspondem a estação chuvosa, \*\* meses que correspondem a estação seca.

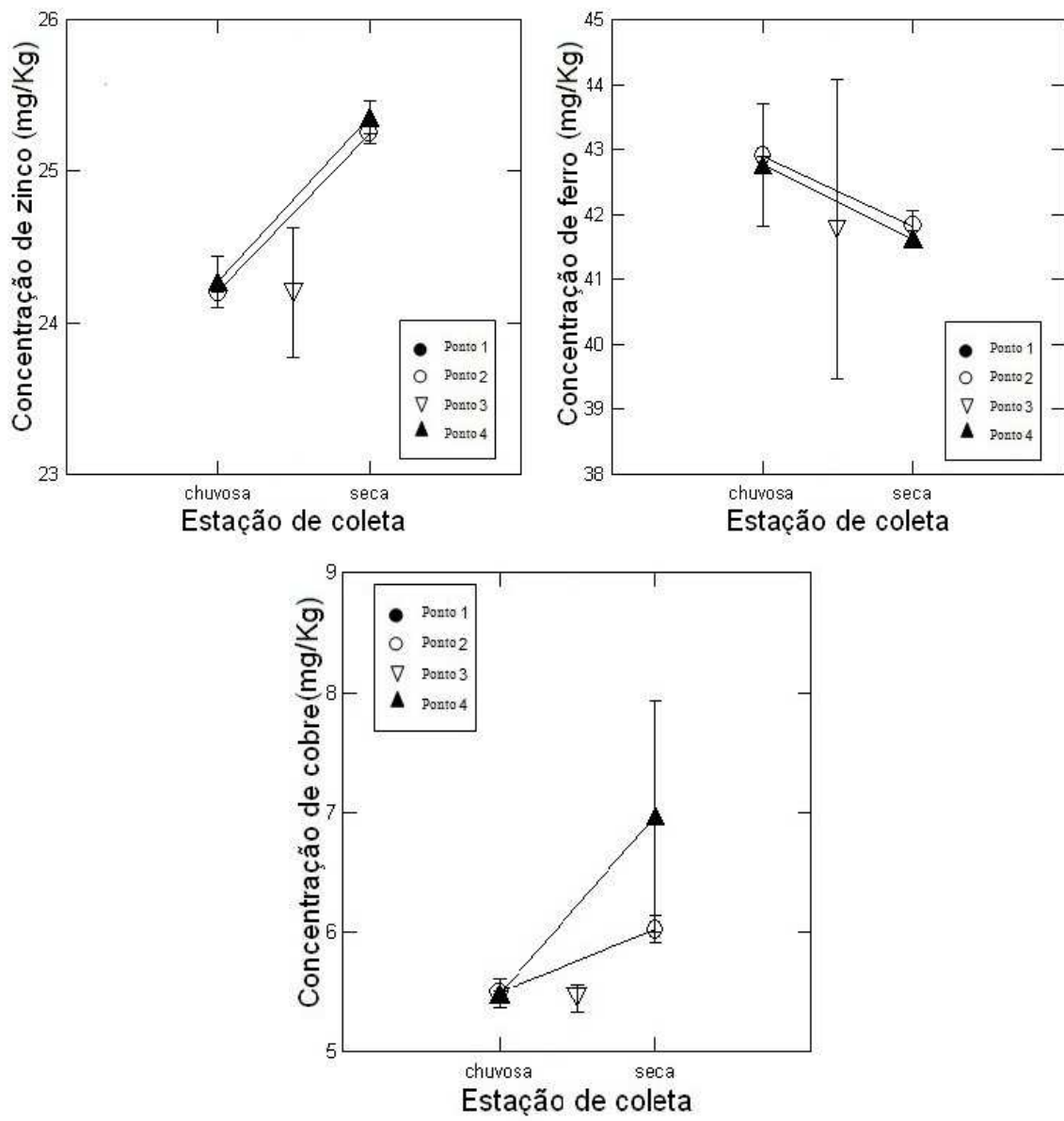


Figura 2: Médias das concentrações e comportamento dos metais nas amostras de *A. altiparanae*.

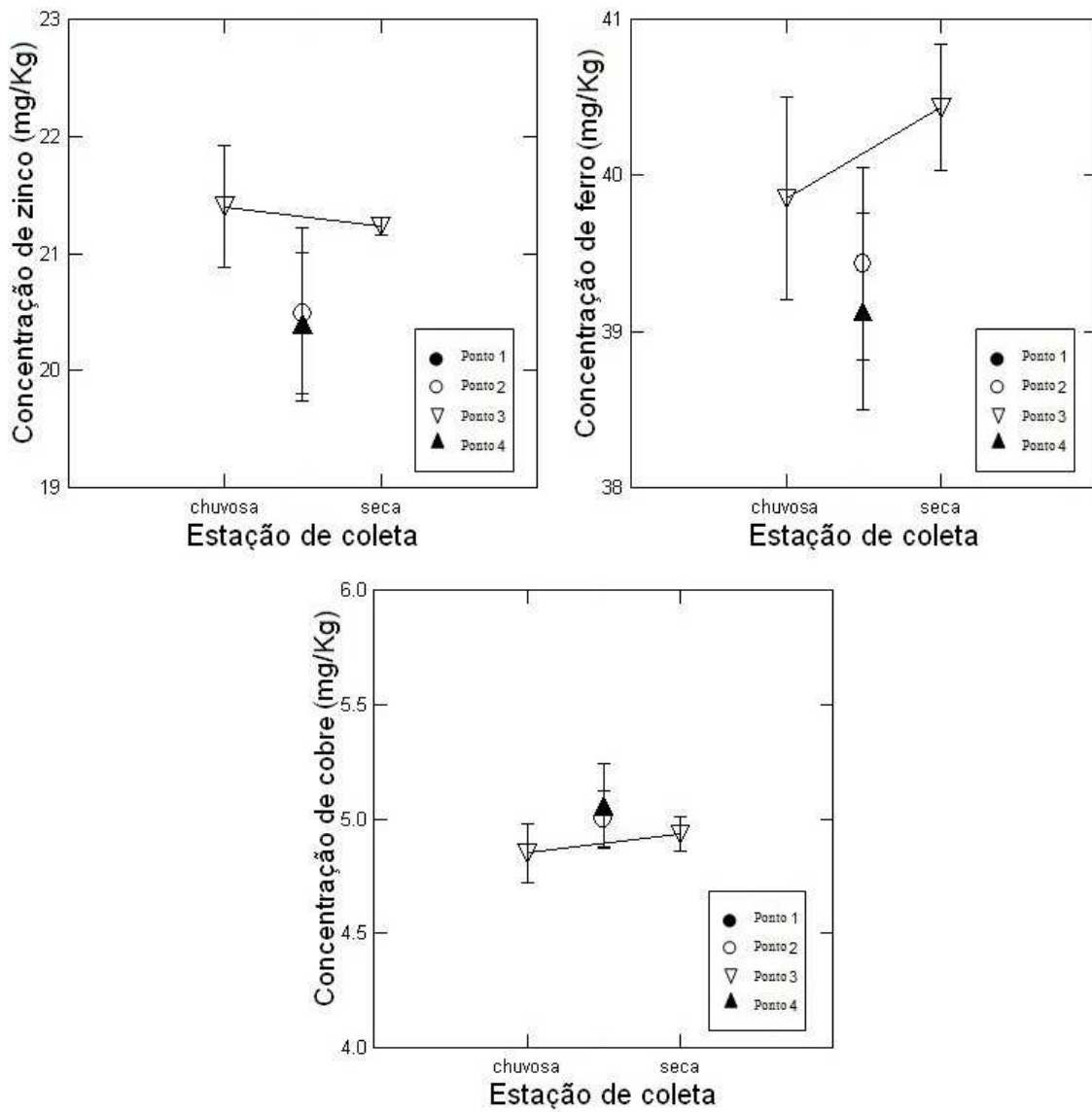


Figura 3: Médias das concentrações e comportamento dos metais nas amostras de *L. friderici*.

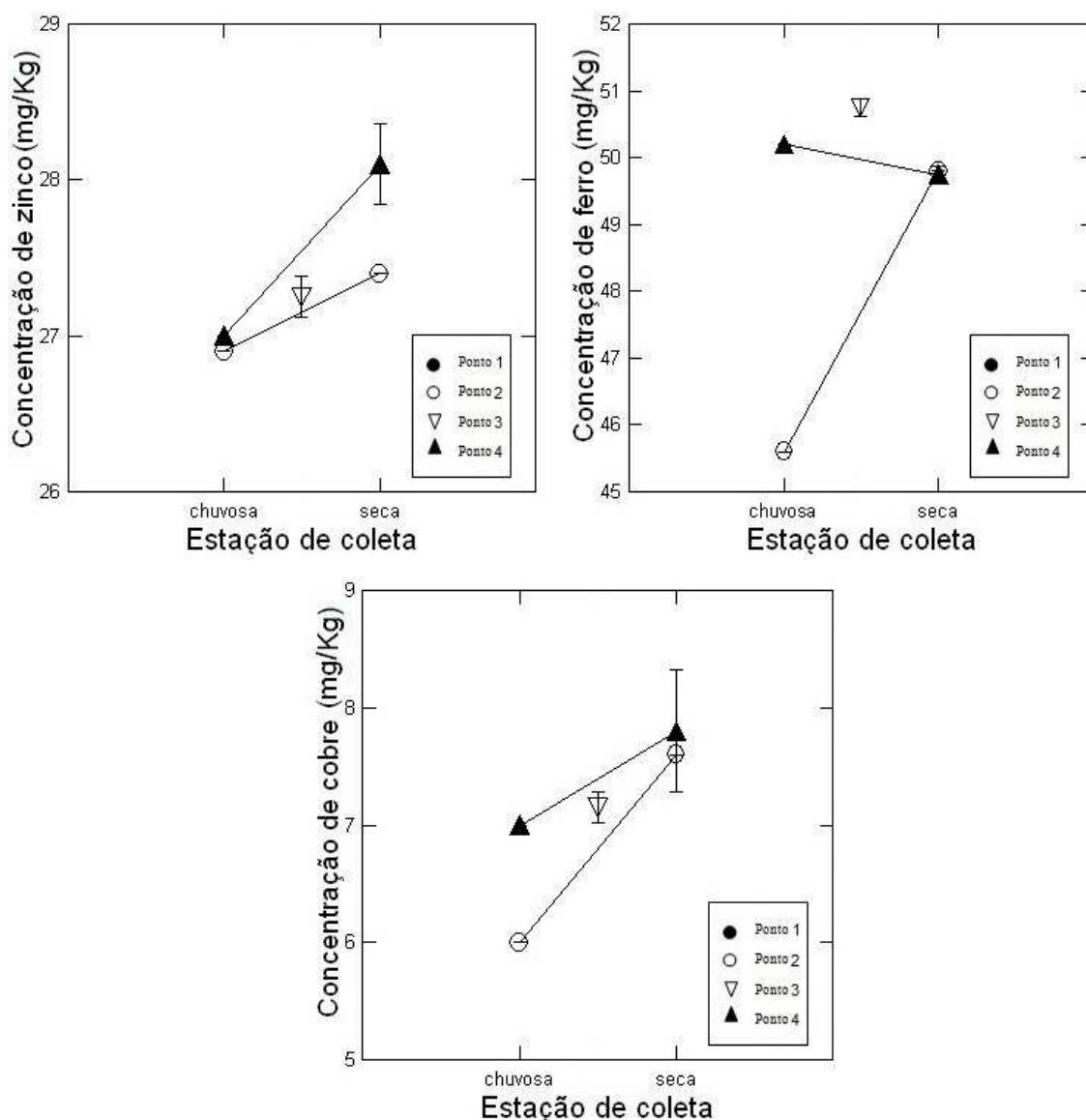


Figura 4: Médias das concentrações e comportamento dos metais nas amostras de *H. strigaticeps*.

Quando a concentração de um metal em um organismo excede a concentração na água e no sedimento, indica uma possível bioacumulação deste no ambiente (Klavins et al., 1998), adotando este critério neste trabalho, poderíamos inferir que o metal zinco estaria bioacumulando em peixes da espécie *H. strigaticeps*, pois sua concentração no peixe é maior que na água e no sedimento (Figura 4).

Quanto às concentrações de zinco, ferro e cobre, podemos observar que estas são maiores em *H. strigaticeps* (peixe de fundo) (Figura 4), e menores em *L. Friderici* (peixe de superfície) (Figura 3). Em relação os pontos de coleta as maiores concentrações foram obtidas nos pontos 3 e 4; fato que pode ser atribuído a maior movimentação ou lixiviação

nos mesmos, uma vez que se tratam de locais próximos a foz do rio e nas proximidades de uma estação de recolhimento de embalagens de agrotóxicos (Figura 1).

Quanto aos níveis consideráveis de zinco, Birungi et al. (2007), mencionam que práticas agrícolas com aplicações de insumos podem contribuir para a lixiviação de alguns metais para vias aquáticas; os autores mencionam também que, as acentuadas concentrações de ferro devem-se principalmente ao fato do metal estar presente naturalmente no meio ambiente.

Rahman et al. (2012), estudaram as concentrações de metais pesados nos músculos de 10 espécies de peixes coletados em duas estações diferentes no rio Bangshi em Bangladesh, onde obtiveram como respostas valores elevados de zinco (entre 42,83-418,05 mg/Kg), porém não acima dos valores permitidos em sua região de coleta, e valores de cobre entre 8,33-43,18 mg/Kg em todas as suas amostras, ambos valores significativamente elevados comparados com os dados apresentados na Tabela 4. Segundo Lima Jr et al. (2002), baixas concentrações de cobre são normais em peixes, e para detectar as maiores concentrações é necessário um estudo detalhado das vísceras.

Mendil (2005) realizou um trabalho em que os metais foram determinados em concentrações traço em diversas espécies de peixes, onde as concentrações de metais decresceram na ordem: ferro, zinco, cobre, níquel e cromo. Neste estudo tem-se as concentrações de ferro com valor máximo de 197,00 µg/g para a espécie *Capoeta capoeta* e valor mínimo de 64,30 µg/g para a espécie *Leiciscus cephalus*, e segundo ele estes valores são mais elevados do que os encontrados para metal anteriormente na literatura. No caso do zinco estas concentrações variam entre 38,60 µg/g em *Engraulius encrasicolus* e 11,90 µg/g em *Capoeta tinca* e as concentrações de cobre variaram entre 4,10 e 1,00 µg/g em todas as espécies analisadas e estes resultados assemelham-se com a ordem de concentrações deste trabalho (Tabela 3).

Em outro estudo, Mendil et al. (2010), avaliando cinco espécies de peixes em um rio da Turquia, encontraram nas amostras, ferro em maior concentração, seguido de zinco, cobre e níquel, dentre outros metais analisados; e mencionaram que as concentrações maiores são encontradas na temporada de verão, e que ocorre um alto acúmulo de ferro e zinco em *Leiciscus cephalus* e cobre e níquel acumulam-se em *Chondrostoma reguim*. Em nosso estudo a estação de seca, caracterizada como outono e inverno, foram as que



apresentaram os valores destes metais em maior concentração em duas das três espécies analisadas (*A. altiparanae* e *H. strigaticeps*) (Figuras 2-4).

Gorur et al. (2012), determinaram níveis de metais pesados em quatro espécies de peixes comuns na Turquia (*Engraulis encrasicolus*, *Oncorhynchus mykiss*, *Trachurus mediterraneus* e *Merluccius merlangus*), e foram encontradas concentrações de ferro variando entre 7,91 e 16,06 µg/g para as espécies, valores abaixo dos detectados neste estudo nas três espécies. Os níveis de zinco apresentados variaram entre 7,48 e 11,67 µg/g para *O. mykiss*; entre 13,03 e 17,09 µg/g para *E. encrasicolus*; entre 5,11 e 9,63 µg/g para *T. mediterraneus* e 4,69 e 15,34 µg/g para *M. merlangus*, ambos valores bastante baixos quando comparados a este estudo. As concentrações de cobre ficaram entre 0,40 µg/g para *T. mediterraneus* e 1,21 µg/g para *O. mykiss*, também abaixo dos valores determinados neste estudo.

Cromo e níquel não foram detectados em nenhuma das amostras de peixe deste estudo, e segundo os autores Martins (2004) e Bremond & Vuichard (1973), cromo é raramente encontrado em águas naturais e quando isto ocorre os efeitos sobre peixes são brandos, pois estes suportam bem a presença deste metal, diferente do que ocorre com outras formas de vida aquáticas. Já níquel, segundo Furtado (2007) tem seu nível de toxicidade muito dependente dos valores de pH e oxigênio dissolvidos por exemplo, sendo considerados mais tóxicos às plantas aquáticas do que aos peixes propriamente ditos.

Underwood (1971) e Honda et al. (1979), mencionam ainda que os metais podem ser encontrados mais facilmente no tecido da pele do que dos músculos dos peixes, sendo proporcional ao grau de pigmentação, uma vez que cromatóforos e eritrócitos são bem distribuídos nesses tecidos, e ambos autores acreditam que a concentração de zinco seja maior em peixes mais escuros; o que condiz com este estudo, onde as maiores concentrações de zinco estão em *H. strigaticeps* que é o peixe de coloração mais escura (Figura 4).

Sing et al. (1991), ao analisar as concentrações de metais pesados em cinco espécies de peixes, constatou que zinco, cobre e ferro em algumas delas varia conforme o tamanho do espécime e em sua maioria a concentração aumenta conforme aumenta o tamanho, mas que deve-se considerar as taxas de excreção de cada espécie, que com o tempo podem reduzir a concentração de metais nos organismos e acredita também que o acúmulo de metal a nível intra específico seja reforçado com o tempo de exposição. Fato

este que podemos observar neste estudo uma vez que o peixe de menor tamanho (*A. altiparanae*) foi o que apresentou as menores concentrações de metal (Figura 2).

Entretanto deve-se considerar que para ser avaliado o risco de contaminação pelo consumo de peixes do Córrego Curral de Arame, outros estudos com novas amostragens e diferentes padronizações de dados devem ser realizados, devido ao fato de que os peixes do córrego contribuem para o equilíbrio global do ambiente e também sabe-se que o consumo de peixes é extremamente importante para a saúde devido à sua fonte de proteína, gordura saturada e baixo teor de ácidos graxos (COPAT et al., 2012).

Neste estudo, analisando o conjunto das amostras de peixes (Tabela 3, Figuras 2-3-4) e água (Tabela 4, Figura 5), podemos destacar a sequência de teores dos metais ferro, zinco e cobre respectivamente e que os pontos 3 e 4 foram os de maior incidência do metal zinco nas duas matrizes.

Nas amostras de água pode-se observar que o metal encontrado em maior concentração é o ferro (1,22 mg/L), seguido do zinco (0,067 mg/L) e cobre (0,004-0,005 mg/L). O cobre por estar presente em baixa concentração apresenta um considerável desvio (Tabela 4).

Aplicando-se a MANOVA para a análise estatística e considerando toda a amostragem de água, temos um valor de Wilk's Lambda igual a 0,001;  $F=25,95$  e  $p < 0,001$ ; caracterizando uma diferença significativa, porém discreta, entre os pontos de coleta, e tendo ferro como o metal que mais evidencia a distinção entre os pontos, não só por apresentar a maior concentração mas também por variar ao longo das coletas (Figura 5).

As amostras não apresentaram os metais cromo e níquel. A ausência de cromo pode ser devida sua mobilidade em vários meios. A concentração de cromo na água atribui-se à atividade humana, pois esse elemento acaba sendo transportado direta ou indiretamente para corpos hídricos (RIBEIRO et al., 2009), portanto este metal estando ausente, acredita-se que as concentrações dele usadas na região sejam bastante baixas, pois estas não alcançam o córrego a ponto de serem detectadas.

Os valores de oxigênio dissolvido (Tabela 2) variaram consideravelmente na coleta de Abril/12, porém não demonstraram nenhum efeito sobre os valores médios das concentrações dos metais neste período (Tabelas 2-4), tendo suas médias similares aos valores dos demais meses de coleta. As variações mais acentuadas de temperatura

ocorreram nas coletas de Out/11 e Abril/12 (Tabela 2) e também não demonstraram influenciar nas variações das concentrações médias dos metais; porém pode-se considerar que valores de pH levemente ácidos a partir da coleta de Dez/11 pode tornar biodisponíveis os metais em questão, e isso se faz visível principalmente para cobre no ponto 1, quando este só aparece nas coletas posteriores a esta (Tabelas 2-4).

Sendo ferro o metal que mais evidencia esta distinção (Figura 5), e presente em maior concentração no ponto 2 (Tabela 4), ainda assim este não excede os limites do CONAMA, entretanto, nem ferro e nem os demais metais variam em grande escala ao longo dos pontos e das coletas, a diferença que podemos perceber é bastante sutil em termos de concentração, onde podemos ver um aumento de concentração de zinco nos pontos 3 e 4, o que assemelha-se com o que ocorre nas amostras de peixes (Tabela 3-4).

Considerando a ocorrência de chuva ao longo das coletas, ainda assim não encontramos variações em grande escala das concentrações médias dos metais nas amostras de água (Tabela 4), o que pode nos levar a inferir que além de estarem em pequena quantidade no meio, estes não apresentaram considerável mobilidade que pudesse ser detectada, e para que fosse caracterizado um efeito tóxico destes metais, ou ação antrópica no córrego, novos estudos devem ser realizados em períodos mais longos.

Tabela 4: Valores médios de metais em amostras de água do córrego Curral de Arame - Dourados/MS.

Concentrações médias (mg/L) ± desvio padrão												
	Ferro				zinco				cobre			
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
Out/11	1,220±0,012	1,240±0,008	1,230±0,004	1,200±0,012	0,062±0,016	0,066±0,017	0,066±0,008	0,065±0,015	ND	0,004±0,024	0,005±0,011	0,004±0,035
Dez/11	1,200±0,004	1,240±0,008	1,230±0,004	1,210±0,020	0,063±0,009	0,064±0,015	0,065±0,026	0,065±0,023	ND	0,004±0,043	0,005±0,040	0,004±0,034
Fev/12	1,210±0,004	1,230±0,004	1,230±0,004	1,210±0,008	0,063±0,009	0,066±0,008	0,066±0,008	0,065±0,008	ND	0,004±0,013	0,005±0,023	0,005±0,011
Abril/12	1,190±0,004	1,200±0,004	1,240±0,004	1,240±0,004	0,064±0,009	0,064±0,009	0,066±0,008	0,066±0,001	0,004±0,047	0,004±0,024	0,005±0,078	0,005±0,063
Jun/12	1,180±0,004	1,220±0,004	1,230±0,004	1,230±0,004	0,065±0,008	0,066±0,008	0,067±0,008	0,067±0,008	0,005±0,011	0,005±0,023	0,005±0,096	0,004±0,025

ND: não detectado nas condições de análise. CONAMA 357/2005 valores máximos permitidos ferro: 5,00 mg/L; zinco: 5,00 mg/L; cobre: 0,013 mg/L.

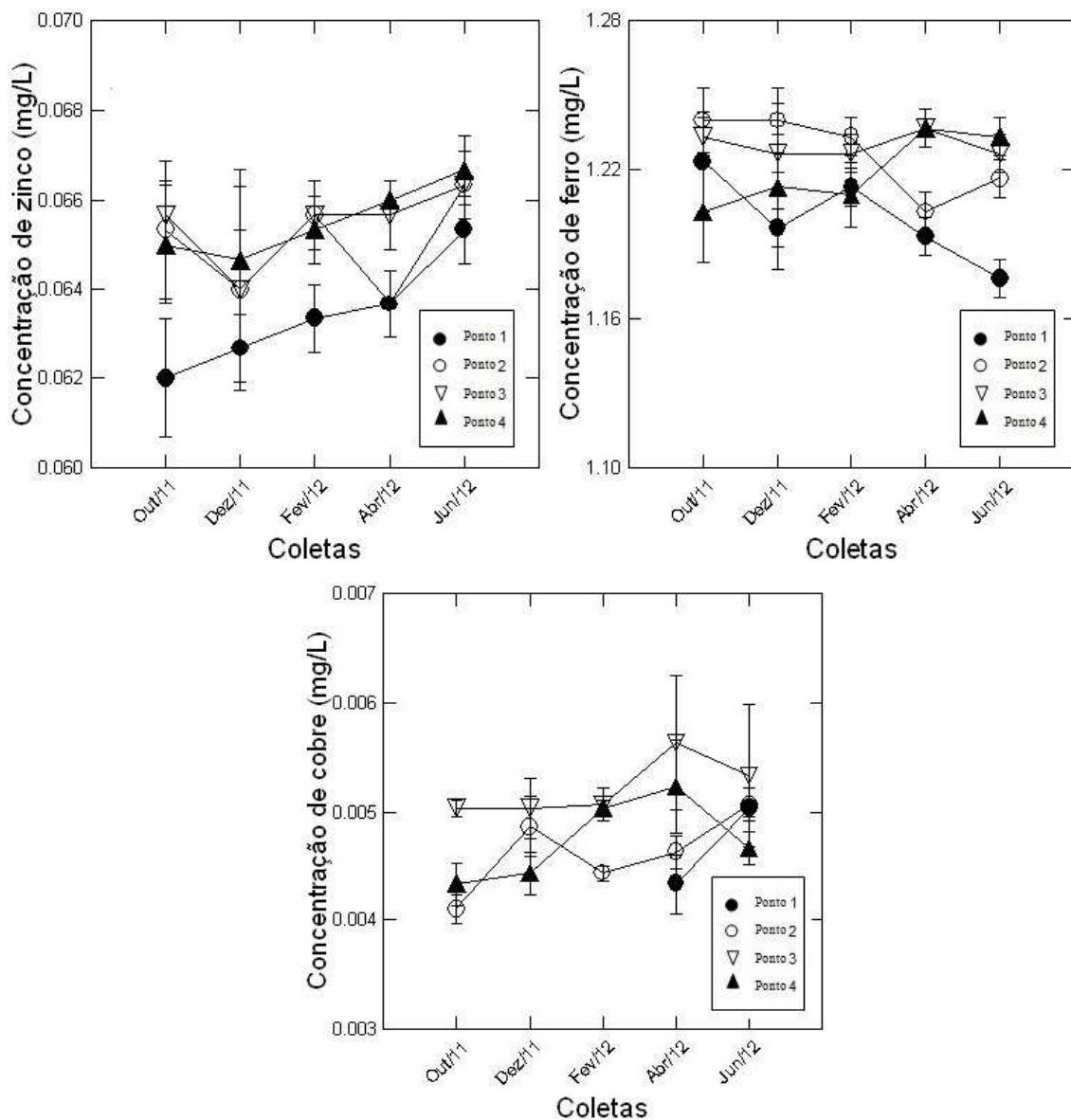


Figura 5: Médias das concentrações e comportamento dos metais nas amostras de água.

Rietzler et al. (2001), buscando efluentes lançados na represa da Pampulha em Minas Gerais, nos córregos Sarandi e Ressaca, encontrou concentrações de zinco variando entre 0,00048 e 0,022 mg/L na estação seca e 0,71 e 2,50 mg/L na estação chuvosa, sendo os maiores valores no córrego Ressaca. Comparando os valores deste autor com este trabalho, tem-se que na estação seca o autor encontrou valores inferiores aos médios obtidos entre 0,064 e 0,067 mg/L; e na estação chuvosa os valores dele foram mais altos uma vez que chegaram a 2,50 mg/L e os deste trabalho mantiveram praticamente a mesma

média da estação seca, não apresentando assim a mesma significância das amostras de água para esta estação.

Diferentemente do que ocorre nas amostras de peixes e água, nas amostras de sedimentos, o metal que aparece em maior concentração e que mais evidencia a diferença entre os pontos é o ferro (Figura 6), fato este que pode estar ligado à presença natural deste metal no meio. Para tanto, zinco em grandes concentrações em peixes de fundo (*H. strigaticeps*) (Figura 4), pode estar relacionado à presença deste na água e no alimento que o peixe está consumindo e não propriamente ao sedimento que ele ingere, fato este que condiz com os estudos realizados por Yi et al., (2012) que mostram que o acúmulo de metais pesados em tecidos de peixes é principalmente dependente da concentração destes em água.

A análise multivariada MANOVA, trás Wilk's Lambda= 0,292; F=18,09 e  $p < 0,001$ , apontando uma diferença significativa entre os meses de coleta e ferro como o metal que mais evidencia esta diferença variando ao longo das coletas (Figura 6). Nas amostras de sedimento, ferro apresentou suas maiores concentrações nos pontos 1 e 2 e zinco, cobre e níquel mostrarem-se constantes ao longo dos pontos (Tabela 5).

Avaliando de maneira geral a concentração de metais nas amostras de sedimento por pontos, verifica-se que as maiores concentrações ocorrem nos pontos 1 e 2, diferente do que ocorre nas outras matrizes (Tabela 5), sendo o ponto 1 na nascente e o ponto 2 um trecho intermediário (Figura 1). E em geral, sabe-se que em córregos as concentrações de metais nos sedimentos são maiores que a concentração dissolvida na coluna de água quando não há uma grande movimentação no local (TOMAZELLI, 2003), podemos associar este fato aos pontos 1 e 2, por se tratar de pontos mais estáveis, e principalmente o ponto 1 por se tratar de uma nascente com rica vegetação ao redor e sujeita ao acúmulo de matéria orgânica no fundo do córrego.

É destacável também que o metal ferro, sendo o mais comum no meio ambiente, tanto em amostras de água como em amostras de sedimento apareceu em concentrações consideráveis no ponto 2 (Tabelas 4-5), e que no ponto 1 não foram coletados peixes, portanto não podemos relacionar a presença de metal neste ponto para esta matriz. Sendo possível salientar ainda que para cada ponto de amostragem as concentrações de metais podem não ser proporcionais nas três matrizes, uma vez que apenas o sedimento mantém-se no local, sendo que os peixes e a água estão em constante movimento.

Com base nos dados tabelados, podemos considerar neste estudo que os sedimentos podem estar retendo uma maior quantidade de metais do que as outras matrizes, uma vez que para ferro temos concentrações a partir de 1,18 mg/L na água, partir de 38,00 mg/Kg nos peixes e nos sedimentos as concentrações começam em 593,00 mg/Kg; para cobre podemos observar o mesmo aumento gradativo de concentrações a partir de 0,004 mg/L na água, 4,00 mg/Kg nos peixes e 6,00 mg/Kg nos sedimentos e para zinco podemos observar aumento nas concentrações de zinco na ordem de 0,06 mg/L para as amostras de água e 20,00 mg/Kg para as amostras de peixe e sedimentos (Tabelas 3-4-5).

Os valores elevados de concentração de metais para as amostras de sedimento, podem ser explicados por Lu et al. (2005), que mencionam a capacidade do sedimento em reter elementos presentes na coluna d'água, bem como ser esta uma característica importante para monitoramento de ambientes.

Os sedimentos são importantes componentes do meio ambiente, portanto alterações na sua composição ou fluxo podem causar impactos ambientais irreversíveis (LIMA et al., 2004) e estes são parte integral das bacias hidrográficas, os quais possuem grande valor ambiental (CRUVINEL et al., 2008; HANSEN, 2012).

Nas amostras de sedimento analisadas neste estudo, é possível observar uma elevada concentração de ferro, chegando a 597,30 mg/Kg, a qual contrasta com uma concentração baixa de zinco (21,40-25,80 mg/Kg), cobre (6,10 -6,20 mg/Kg) e níquel (3,00-3,10 mg/Kg) (Tabela 5). Estas concentrações estas que se repetem ao longo das coletas e não excedem aos valores máximos estabelecidos pela Resolução n° 344 do CONAMA de 25 de março de 2004, cuja a resolução trata da presença de metais e outros compostos em sedimentos. Pode-se também verificar a ausência de cromo, bem como ocorre com as amostras de peixes.

O estudo realizado por Mendil et al. (2010), revelou valores elevados de ferro (chegando a 3500,00 mg/Kg), teores estes mais elevados que os encontrados neste estudo. Neste mesmo estudo os valores de zinco e cobre entre 24,7 e 45,5 mg/Kg para zinco e entre 13,10 e 38,70 mg/Kg para cobre, sendo os valores mais baixos de zinco condizentes com este estudo.

Chiba et al. (2011), estudando a ocorrência espacial e temporal de metais em sedimento e em água superficial, encontraram valores diferentes dependendo da estação

(seca e chuvosa), sendo os valores de ferro, níquel e cobre, acima dos permitidos pelo CONAMA 357/2005 para a água.

Diversos estudos enfocam a distribuição de metais pesados em sedimentos em sistemas de estuário, mencionando que altos valores de concentração de metais podem resultar da soma de concentrações de origem natural, do descarte de efluentes domésticos e industriais e de produtos agrícolas carregados por lixiviação e que de acordo com a resistência da água nos córregos pode ocorrer uma maior ou menor sedimentação desses materiais (COTTA, 2003; COUTINHO DE JESUS et al., 2004; ZIOLLI et al., 1995).



Tabela 5: Valores médios de metais em amostras de sedimentos do córrego Curral de Arame - Dourados/MS.

Concentrações médias (mg/kg) ± desvio padrão								
	zinco				cobre			
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
Out/11	25,35±0,01	25,60±0,01	27,50±0,01	26,10±0,01	6,20±0,02	6,15±0,05	6,15±0,03	6,20±0,02
Dez/11	25,55±0,01	25,70±0,01	25,80±0,00	26,10±0,01	6,20±0,02	6,05±0,04	6,10±0,02	6,10±0,01
Fev/12	25,70±0,08	21,40±0,07	21,50±0,08	20,25±0,09	6,20±0,02	6,00±0,04	6,30±0,03	6,20±0,02
Abril/12	25,75±0,01	26,10±0,01	26,15±0,01	25,70±0,01	6,20±0,02	6,10±0,01	6,10±0,02	6,00±0,01
Jun/12	25,70±0,01	25,95±0,01	26,15±0,01	25,80±0,01	6,25±0,02	6,10±0,01	6,10±0,01	6,00±0,01
	ferro				níquel			
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
Out/11	588,95±0,01	593,75±0,01	594,80±0,01	594,10±0,01	3,05±0,03	3,10±0,05	3,00±0,03	3,10±0,03
Dez/11	594,00±0,01	593,85±0,02	597,10±0,01	593,90±0,02	3,10±0,05	3,05±0,06	3,00±0,07	3,05±0,05
Fev/12	597,80±0,01	600,80±0,01	594,85±0,01	596,90±0,01	3,30±0,05	3,20±0,04	3,10±0,05	3,00±0,04
Abril/12	594,80±0,01	594,50±0,01	593,90±0,01	593,00±0,01	3,20±0,03	3,20±0,02	3,10±0,02	3,05±0,01
Jun/12	594,85±0,01	594,30±0,01	594,15±0,01	594,45±0,01	3,20±0,02	3,15±0,02	3,10±0,02	3,10±0,01

CONAMA 344/2004 valores máximos permitidos: zinco: 315,00 mg/Kg; cobre: 197,00 mg/Kg; níquel: 35,90 mg/Kg; ferro: valor não estipulado.

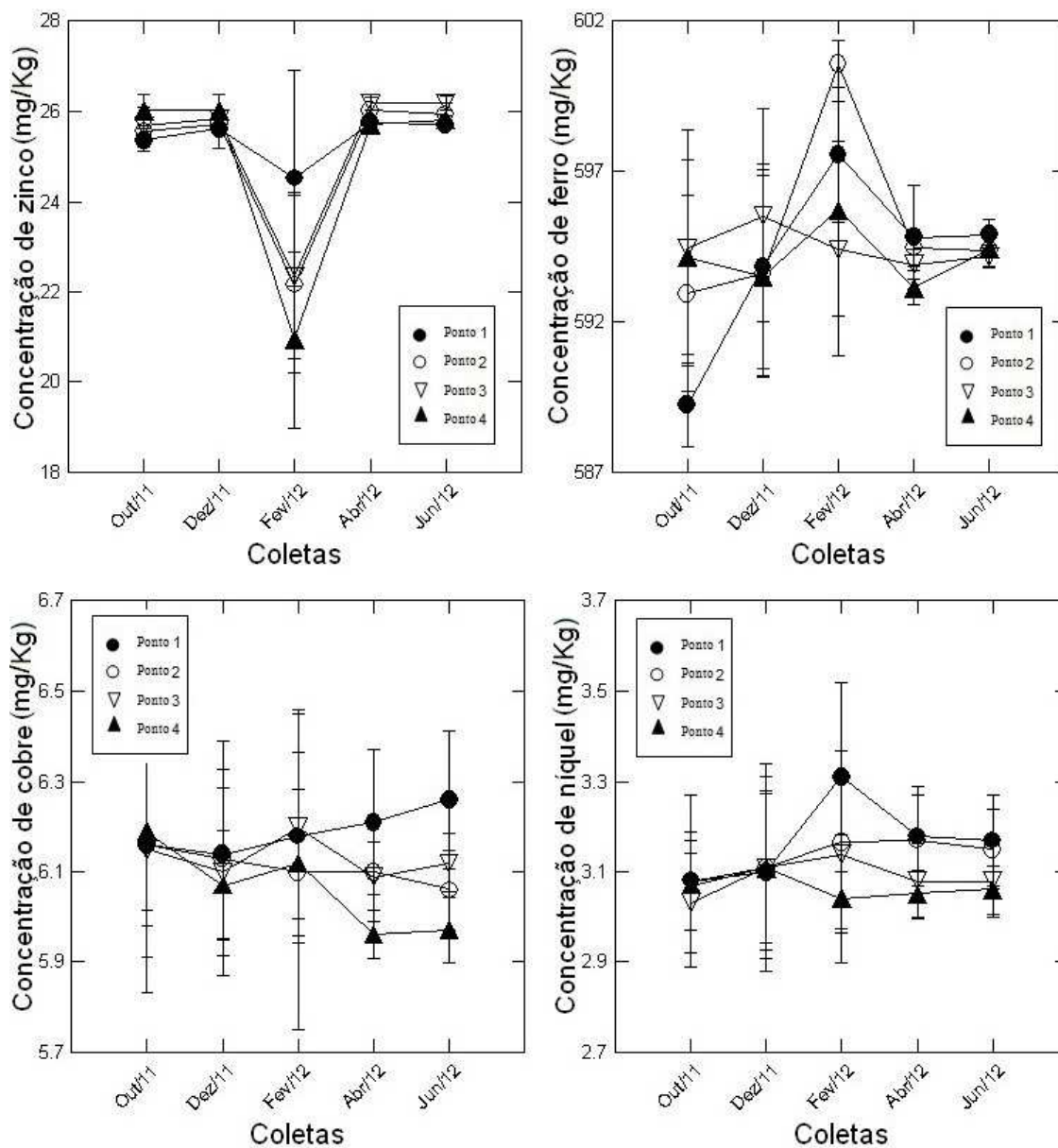


Figura 6: Médias das concentrações e comportamento dos metais nas amostras de sedimentos.

Analisando as três matrizes deste estudo, tem-se que as concentrações de ferro são menores na água, aumentam nos peixes e são significativamente elevadas no sedimento. As concentrações de zinco e cobre são baixas na água e proporcionais nas três espécies de peixes e nas amostras de sedimento, e níquel aparece apenas nas amostras de sedimento e em concentrações baixas (Tabelas 3-5).

Considerando a amostragem como um todo, embora a diferença entre os pontos em termos de concentração sejam sutis, para as amostras de água, temos ferro em maior concentrações no ponto 2, zinco nos pontos 3 e 4, e cobre com valores próximos ao longo dos pontos, porém detectado no ponto 1 apenas nas últimas coletas (Tabela 4). Nas amostras de sedimento, ferro apresentou suas maiores concentrações nos pontos 1 e 2 e zinco, cobre e níquel mostrarem-se constantes ao longo dos pontos (Tabela 5).

#### **4. CONCLUSÕES**

O estudo possibilitou avaliar preliminarmente a presença de metais no córrego Curral de Arame no Município de Dourados-MS, uma vez que os dados levantados permitiram a visualização das concentrações destes metais e a distinção entre os pontos estabelecidos dentro de uma amostragem conhecida.

Os resultados apresentados indicam que as amostras de água e de sedimento do córrego não trazem concentrações de ferro, zinco e cobre que excedam as permitidas pelas resoluções do CONAMA 344/2004 e 357/2005 e as amostras de peixes não excedem as concentrações de metais permitidas pela ANVISA Portaria 685/1998. Em relação aos valores de Ingestão Diária Recomendada (IDR) pela ANVISA na Portaria 33/1998 os peixes mostraram ser boas fontes destes metais analisados.

As concentrações de zinco e cobre são baixas na água e proporcionais nas em peixes e sedimento, e níquel aparece apenas nas amostras de sedimento.

O peixe de fundo apresentou maior concentração de metais em geral em relação às outras espécies, e os resultados sofreram a influência dos pontos de coleta.

#### **5. REFERÊNCIAS**

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Portaria nº 33 de 13 de janeiro de 1998, [http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/33\\_98.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/33_98.htm) acessada em janeiro de 2013.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Portaria nº 685 de 27 de agosto de 1998, [http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685\\_98.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm) acessada em outubro de 2012 e janeiro de 2013.

BAIRD, C.; M. A. L. E CARREIRA, L. C. M., **Química Ambiental** 2ª Ed., Porto Alegre, 2002, 622p.

BENEDITO-CECILIO, E.; PEREIRA, A. L.; BALERONI, H.; FARIA, A. C. E. A.; Effects of habitat on physiological indicators in *Leporinus friderici* (Pisces, Anostomidae) in the influence area of the Corumbá reservoir, Goiás, Brazil. **Acta Limnologica Brasiliensis**. v. 17, p. 71-79, 2005.

BIRUNGI, Z.; MAZELA, B.; ZARANYIKA, M. F.; NAIGAGA, I.; MARSHAL, B.; Active biomonitoring of trace heavy metals using fish (*Oreochromis niloticus*) as bioindicator species. The case of Nakivubo wetland along Lake Victoria; **Physics and Chemistry of the Earth**. v. 32, p. 1350-1358, 2007.

BORBA, R. S.; MARRETA, M. E.; ZAWADZKI, C. H.; OLIVEIRA, C.; PARISE-MALTEMPI, P. P.; ALVES, A. L.; Filogeografia de *Hypostomus strigaticeps* (Siluriformes; Loricariidae) revela novos padrões de distribuição da espécie na bacia do Alto Rio Paraná. **FAPESP**, (proc. N° 2007/58641-0), 2010.

BRAGA, F. M. S.; Crescimento e mortalidade de *Leporinus friderici* (Ostariophysi, Anostomidae) na represa de Volta Grande, rio Grande, localizada entre os estados de Minas Gerais e São Paulo, Brasil. **Acta Scientiarum**. v. 23, p. 415-420, 2001.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 344 de 25 de março de 2004. **Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, n° 87 de 07 de maio de 2004, Seção 1, p. 56-67.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, n° 53 de 18 de março de 2005, Seção 1, p. 58-63.

BREMOND, R.; VUICHARD, R.; **Les paramètres de la qualité des eaux**. Ministère de la Protection de la Nature et de l'environnement. La Documentation Française, 1973.

CARDONE, I. B.; LIMA-JUNIOR, S. E.; GOITEN, R.; Diet and capture of *Hypostomus strigaticeps* (Siluriformes; Loricariidae) in a small Brazilian stream: Relationship with limnological aspects. **Brazilian Journal of Biology**. v. 66, p. 25-33, 2006.

CHIBA, W. A. C.; PASSEARINI, M. D.; BAILO, J. A. F.; TORRES, J. C.; TUNDISI, J. G.; Seasonal study of contamination by metal in water and sediment in a sub-basin in the Southeast of Brazil. **Brazilian Journal of Biology**. v. 71, p. 833-843, 2011.

CLESCERI, L. S.; EATON, A. D.; GREENBERG, A. E.; FRASON, M. A. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19th ed. Supplement. Washington, DC. 1996. 43p.

COPAT, C.; BELLA, F.; CASTAING, M.; FALLICO, R.; SCIACCA, S.; FERRANTE, M.; Heavy metals concentrations in fish from Sicily (Mediterranean Sea) and evaluation of Dhaka export processing zone and its impact on Bangshi River water, Bangladesh. **Journal of Nature Science and Sustainable Technology**. v. 4, p. 91–110, 2010.

COTTA, J. A. O.; **Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)**. 2003. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química de São Carlos, SP.

COUTINHO DE JESUS, H.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E.; Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha da Vitória – ES. **Química Nova**. v. 27, p. 378-386, 2004.

DURAL, M.; GOKSU, M. Z. L.; OZAK, A. A.; Investigation of heavy metals levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. **Food Chemistry**. v. 102, p. 415-421, 2007.

EZAKI, S.; HYPOLITO, R.; PÉREZ-AGUILAR, A.; MOSCHINI, F. A.; Avaliação da qualidade das águas e sedimentos da microbacia hidrográfica do Córrego do Ajudante, Salto, SP. **Geociências**. v. 30, p. 415-430, 2011.

FURTADO, J. G. C.; **Estudos de Impactos Ambientais causados por metais pesados em água do mar na Baía de São Marcos: Correlações e níveis Background**. 2007. Dissertação (Pós Graduação em Química). Universidade Federal da Paraíba.

GOMIERO, L. M.; BRAGA, F. M. S.; O lambari *Astyanax altiparanae* (Characidae) pode ser um dispersor de sementes? **Acta Scientiarum Biological Sciences**. v. 25, p. 353-360, 2003.

GORUR, F. K.; KESER, R.; AKÇAY, N.; DIZMAN, S.; Radioactivity and heavy metals concentration of some commercial fish species consumed in the Black Sea Region of Turkey. **Chemosphere**. v. 87, p. 356-361, 2012.

HANSEN, A. M.; Lake sediment cores a indicators of historical metal (liod) accumulation – A case study in Mexico. **Applied Geochemistry**. v. 27, p. 1745-1752, 2012.

HONDA, K.; MATSUDA, M.; TATSUKAWA, R.; Distribution of heavy metals and its characteristic in albacore (*Thunnus alalunda*) and bonito (*Katsuwonus pelanis*). **Nippon Kagaku Kaishi**. v. 53, p. 177-182, 1979.

JEZIERSKA, B.; WITESKA, M.; **Metal toxicity to fish**; 2001, Monografie, University of Podlaise.

KALAY, M.; CANLI, M.; Elimination of essential (Cu, Zn) metals from tissues of a freshwater fish Tilapia Zilli. **Journal of Zoology**. v. 24, p. 429-436, 2000.

KARGIN, F.; Water, Seasonal changes in Levels of Heavy Metals in tissues of *Mullus barbatus* and *Sparus aurata* collected from Iskenderun Gulf (Turkey); **Air and Soil Pollution**. v. 90, p. 557-562, 1996.

KLAVINS, M.; BRIEDE, A.; PARELE, A.; RODINOV, V.; KLAVINA, I.; Metal accumulation in sediments and benthic invertebrates in lakes of Latvia, **Chemosphere**. v. 36, n. 15, p. 3043-3053, 1998.

LEMES, M. J. L.; **Avaliação de metais e elementos traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi Guaçu e Pardo**; 2001, 215 p.. Tese (Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares). São Paulo.

LIMA JUNIOR, R. G.; ARAÚJO, F. G.; MAIA, M. F.; PINTO, A. S. S. B.; Evaluation of Heavy Metals in fish of the Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil; **Environment Research**. v. 89, p. 171-179, 2002.

LIMA, J. E. F. W.; LOPES, W. T. A.; SILVA, E. M.; VIEIRA, M. R.; Diagnóstico hidrossedimentológico da bacia do rio Piquiri; **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, Embrapa Cerrados**. 25p, 2004.

LU, A.; ZHANG, S.; SHAN, X.; Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. **Gloderma**. v. 125, p. 225-234, 2005.

MARTINS, R. J. E.; **Acumulação e libertação de metais pesados por briófitas aquáticas**. 2004. Tese de Doutorado. Universidade do Porto, Portugal.

MENDIL, D.; ULUOZLU, O. D.; HASDEMIR, E.; TUZEN, M.; SARI, H.; SUIÇMEZ, M.; Determination of trace metal levels in seven fish species in lakes in Tokat, Turkey. **Food Chemistry**. v. 90, p. 175-179, 2005.

MENDIL, D.; UNAL, O. F.; TUZEN, M.; SOLYLAK, M.; Determination of trace metals in different fish species and sediments from the River Yesilirmak in Tokat, Turkey. **Food and Chemical Toxicology**. v. 48, p. 1383-1392, 2010.

ORSI, M. L.; CARVALHO, E. D.; FORESTI, F.; Biologia populacional de *Astyanax altiparanae* Garutti & Britski (Teleostei, Characidae) do médio Rio Paranapanema, Paraná, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia**. v. 21, p. 207-218, 2004.

RAHMAN, M. S.; MOLLA, A. H.; SAHA, N.; RAHMAN, A.; Study on heavy metals levels and its risk assesment in some edible fishes from Bangshi River, Savar, Dhaka, Bangladesh. **Food Chemistry**. v. 134, p. 1847-1854, 2012.

REITZLER, A. C.; FONSECA, A. L.; LOPES, G. P.; Heavy metals in tributaries of Pampulha Reservoir, Minas Gerais. **Brazilian Journal of Biology**. v. 61, p. 363-370, 2001.

RIBEIRO, I. C. M.; ROSOLEM, J. C.; GRUBHOFER, N. J.; ANDRADES, S. A.; O cromo e o meio ambiente; Química Ambiental, 2009, <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAco0AF/cromo-meio-ambiente> acessado em novembro de 2012.

SILVÉRIO, P. F.; NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. A. A.; IN: MOZETO, A. A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F.; **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**; 1ª ed., Cubo Multimídia, 2006, p. 71-89.

SING, J. G.; CHANG-YEN, I.; STOUTI, V. A.; CHATERGOON, L.; Distribution of selected heavy metals in skin and muscle of five tropical marine fishes. **Environmental Pollution**. v. 69, p. 302-215, 1991.

SOARES DOS SANTOS, J.; PIRES DOS SANTOS, M. L.; Estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do Semi-árido brasileiro aplicando análises de componentes principais. **Química Nova**. v. 31, p.1107-1111, 2008.

SOUZA, G. R.; GARCEZ, M. A.; SANTOS, V. C. G.; SILVA, D. B.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C.; Quantificação de metais pesados em peixes de um pesqueiro localizado na cidade de Umuarama – PR, **Arquivos de Ciências Veterinárias e Zootecnia da Unipar**. v. 12, p. 61-66, 2009.

TOMAZELLI, A. C.; **Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo**. 2003. Tese (Doutorado em Biologia Comparada) Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, SP.

UNDERWOOD, E. J.; **Trace elements in human and animal nutrition**, 3ª ed., Academic Press, New York, 1971, 491p.

UNEP, Annual Report, 2010, **United Nations Environment Program**, 2011.

VANDECASTEELE, C.; BLOCK, B.; **Modern methods for trace element determination**, New York; 1ª ed., John Wiley & Sons, 1991, 259p.

VIRGA, R. H. P.; GERALDO, L. P.; SANTOS, F. H.; Avaliação da contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 27, p. 779-785, 2007.

YI, Y. J.; YANG, Z. F.; ZHANG, S. H.; The realtionships between fish heavy metals concentrations and fish size the upper and middle reach of Yangtze River. **Procedia Environmental Science**. p. 1699-1707, 2012.

ZIOLLI, R. L.; BARRETO, A. S.; JARDIM, W. F.; **Estudo preliminar da composição da água de chuva na Região de Campinas, SP**. 18º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química e 7º Encontro Brasileiro de Fotoquímica e Fotobiologia, Caxambu, SP, 1995.

## **CAPÍTULO 3 - VALIDAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA AVALIAÇÃO DE THIAMETHOXAM E CARBENDAZIM EM AMOSTRAS DE PEIXE, ÁGUA E SEDIMENTO DO CÓRREGO CURRAL DE ARAME, DOURADOS – MS**

**Giovana Tôres Rosso, Cynthia de Barros Mansur, Claudia Andrea Lima Cardoso**

Centro de Pesquisa em Biodiversidade (CP-Bio), UEMS, Cidade Universitária de Dourados, Caixa Postal 351- CEP: 79804-970, MS, Brasil

**Vitor Simão Galletti**

Universidade Paranaense UNIPAR – Campus de Paranavaí, CEP: 87706-490, PR, Brasil

### **RESUMO**

Foram desenvolvidas e validadas metodologias de extração e análise de thiamethoxam e carbendazim. As análises foram realizadas empregando HPLC-UV nas matrizes água, sedimento e peixe. Os limites de detecção foram de 0,37 µg/L para o thiamethoxam e 0,36 µg/L para carbendazim, e os limites de quantificação foram de 1,23 µg/L para thiamethoxam e 1,20 µg/L para carbendazim. As recuperações foram entre 96,34-99,91 % indicando que estas metodologias independentemente das matrizes apresentaram bons resultados. A precisão e exatidão também foram avaliadas e apresentaram bons resultados. As metodologias foram aplicadas em 60 amostras de água, 200 amostras de sedimento e 84 amostras de três espécies de peixe (*Astyanax altiparanae* – Lambari de cauda amarela, *Leporinus friderice* - Piau e *Hypostomus strigaticeps* - Cascudo) coletadas no córrego Curral de Arame em Dourados-MS. O thiamethoxam foi detectado e quantificado em amostras de sedimento e o carbendazim em amostras de água e *A. altiparanae*.

**Palavras-Chaves:** *Astyanax altiparanae*, cromatografia, pesticida, recuperação



## ABSTRACT

Were developed and validated methods for extraction and analysis of thiamethoxam and carbendazim. Analyses were performed using HPLC-UV in water, sediment and fish. The detection limits were 0.37 mg / L for thiamethoxam and 0.36 mg / L for carbendazim, and the limits of quantification were 1.23 mg / L for thiamethoxam and 1.20 mg / L for carbendazim. The recoveries were between 96.34 to 99.91% indicating that these methodologies regardless of the matrices showed good results. The precision and accuracy were also evaluated and showed good results. The methodologies were applied in 60 water samples, 200 sediment samples and 84 samples of three species of fish (*Astyanax altiparanae* – Lambari de cauda amarela, *Leporinus friderice* - Piau e *Hypostomus strigaticeps* - Cascudo) collected in the stream Curral of Arame in Dourados-MS. The thiamethoxam was detected and quantified in samples of sediment and carbendazim in samples of water and *A. altiparanae*.

**Key-words:** *Astyanax altiparanae*, chromatography, pesticide, recovery

## 1. INTRODUÇÃO

Muitos produtores agrícolas recorrem ao uso de pesticidas para garantir a sobrevivência de suas culturas, prática esta, muitas vezes bastante promissora se o manejo dos resíduos for tratado de maneira controlada, pois uma constante utilização desses produtos expõe o solo, a água, os vegetais, a atmosfera e os seres vivos ao risco de contaminação (RIBEIRO, 2009).

Segundo Sabik et al. (2000), uma porcentagem menor que 0,1 % do que é aplicado de pesticidas chega ao alvo, sendo que 99,9% do produto acaba indo para outros componentes do ambiente, como a água.

Sendo assim, é de grande importância conhecer os processos de interação dos pesticidas com o meio, com o objetivo de minimizar os efeitos negativos que seu uso possa causar ao meio ambiente, e principalmente aos recursos hídricos (BERGSTROM et al., 2011).

Devido à contaminação ambiental gerada pelos resíduos de pesticidas, é possível estimar que as populações que vivem nas proximidades de áreas de cultivo e também

moradores urbanos, estejam expostos a efeitos destes produtos químicos (MIRANDA et al., 2007).

Embora as pesquisas no Brasil sob o impacto do uso de pesticidas sobre a saúde humana tenham crescido, são necessários mais estudos para que se tenha um conhecimento mais preciso sobre a carga química a que somos expostos em decorrência do uso intensivo destes produtos (FARIA et al., 2007).

Monitorar a presença de pesticidas no meio é importante para caracterizar e gerenciar os riscos ambientais decorrentes de seu uso em condições reais e pode fazer parte de processos de avaliação destes produtos (SPADOTTO et al., 2004).

Atualmente, existe uma gama de pesticidas sendo comercializados no Brasil e após um levantamento podemos destacar na região da Grande Dourados o thiamethoxam e carbendazim.

O thiamethoxam é um inseticida de ação sistêmica do grupo dos neonicotinóides, considerado mediamente tóxico, usado frequentemente no controle de pragas iniciais como insetos e alguns mastigadores, lesando o sistema nervoso e os levando a morte (GAZZONI, 2008). É usado pelo efeito bioativador, atuando na expressão genética de enzimas metabólicas ligadas ao crescimento da planta alterando a produção de precursores de hormônios vegetais (CASTRO, 2003), havendo também indícios de riscos à saúde e ao meio ambiente (SYNGENTA, 2012).

Carbendazim é um fungicida sistêmico que impede atividades enzimáticas do grupo dos benzimidazóis que são eficientes para controlar doenças de plantas e está entre os mais vendidos do grupo para o tratamento de sementes (PICININI, 1994). Este é caracterizado por sua alta seletividade e por agir no processo metabólico dos patógenos (SILVA et al., 1999) e devido ao uso intenso tornou-se um poluente persistente tanto no solo quanto na água (FERNÁNDEZ et al., 2001). Carbendazim tem seu uso restrito nos Estados Unidos e mesmo em meio à possível proibição no Brasil ainda é amplamente comercializado (ABMR&A, 2012).

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é empregada por vários autores na análise de pesticidas devido a possibilidade de ser empregado para compostos de diferentes polaridades (AGUILAR et al., 1996; KIM et al., 1997).

Na literatura existem diversos trabalhos empregando HPLC na análise de thiamethoxam (CASTRO et al., 2008 ; BITTENCOURT, 2008; URZEDO et al., 2009;

SCORZA JÚNIOR & RIGITANO , 2012) e carbendazim (FERNÁNDEZ et al., 2001; BOUDINA et al., 2003; ARAÚJO & DALLOS, 2006; NUNES et al.,2010) em diversas matrizes.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver metodologias de extração para thiamethoxam e carbendazim em três matrizes (água, sedimento e peixes) empregando para análise o HPLC-UV.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Coleta e armazenamento do material

A área em estudo localiza-se em Dourados no estado do Mato Grosso do Sul, na latitude de 22°13'18.54" Sul e longitude de 54°48'23.09" Oeste e com altitude de 452m. A região é constituída por fazendas onde predominam as culturas de milho, soja, feijão e recentemente um notável avanço na cultura da cana-de-açúcar, o que consolida a cidade como pólo regional de serviços agropecuários.

As coletas foram realizadas nos meses de outubro (Out/11) e dezembro de 2011 (Dez/11) e nos meses de fevereiro (Fev/12), abril (Abril/12) e junho (Jun/12) de 2012, e os pontos de coleta das amostras foram distribuídos visando uma melhor estratégia para o estudo da presença de pesticidas, tendo como base os aspectos de influência agrícola e humana. Sendo que os índices pluviométricos nesses meses foram de: 127,7 mm em Out/11; 77,6 mm em Dez/11; 122,0 mm em Fev/12; 187,7 mm em Abril/12 e 216,8 mm em Jun/12 (Dados de pluviosidade Embrapa Agropecuária Oeste).

Carbendazim e thiamethoxam foram escolhidos depois de um período de investigação dos produtos mais usados nas culturas, no ciclo 2010/2011, presentes na região, sendo este estudo realizado junto às empresas que comercializam pesticidas na cidade de Dourados/MS.

As espécies de peixes coletadas e utilizadas nestas análises foram: *Astyanax altiparanae* (Lambari de cauda amarela), *Leporinus friderice* (Piau) e *Hypostomus strigaticeps* (Cascudo). Estas espécies são consumidas por pescadores locais e pela comunidade ribeirinha, sendo consumida somente a musculatura nos caso de *Leporinus*

*friderice* e *Hypostomus strigaticeps*. Por este motivo foi escolhida a musculatura para ser analisada em relação aos pesticidas.

Para coleta dos peixes nos pontos (exceto ponto 1 por se tratar das proximidades da nascente) foram armadas duas redes de espera com malhas variando entre 1,5 e 4 cm de entrenós adjacentes, que permaneceram no local por 24 hora. Após este período, todos os exemplares de peixes presos nas redes foram coletados e acondicionados em sacos de polietileno e então depositados em uma caixa térmica para serem transportados. No laboratório os peixes foram armazenados em freezer -5 °C para posterior retirada da musculatura para realização das análises.

As dez amostras de sedimento coletadas, manualmente, de cada ponto num raio de 50 m foram armazenadas em sacos de polietileno. Todas as amostras foram etiquetadas, e então depositadas em uma caixa térmica para serem transportadas ao laboratório onde as amostras foram transferidas para placas de Petri e congeladas em freezer -5 °C.

Três amostras de água superficial de 1L foram coletadas em um raio de 50 m, foram medidas a temperatura e após todas as amostras foram armazenadas em frascos de polietileno etiquetados e transportadas ao laboratório. Em laboratório, foram realizadas as medidas de pH com a utilização de um potenciômetro com eletrodo de vidro combinado para pH, HANNA modelo HI 3221 e após as amostras foram armazenadas em freezer -5 °C.

## **2.2. Preparo das soluções padrão**

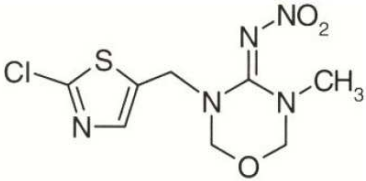
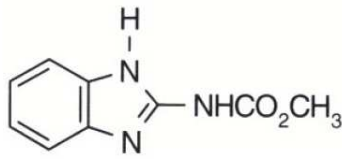
Todas as soluções foram preparadas com o auxílio de micropipetas de volume variável de 0,5-20 µL, 10-100 µL e 100-1000 µL (Digipet HIGHPRECISION).

No procedimento analítico foram utilizados os padrões de thiamethoxam (99,7%) e carbendazim (99,1%) adquiridos de Sigma-Aldrich (Tabela 1).

Foram preparadas soluções estoque de thiamethoxam (solubilizado em água ultrapura) e cabendazim (solubilizado em metanol grau cromatográfico) nas concentrações de 47,86 µg/mL e 89,19 µg/mL respectivamente.

Todos os solventes empregados no preparo das amostras e análises cromatográficas foram grau cromatográfico no caso de solventes orgânicos e água ultrapura (proveniente de um sistema de ultrapurificação de água Modelo: Human UP 900/Scholar-UV)

Tabela 1- Características químicas dos compostos estudados.

Estrutura química	Nome	Fórmula bruta	Classificação
	Thiamethoxam	$C_8H_{10}ClN_5O_3S$	Inseticida
	Carbendazim	$C_9H_9N_3O_2$	Fungicida

### 2.3. Preparo e extração das amostras

Para o desenvolvimento das metodologias foram empregados sedimento, água e peixe (*A. altiparanae*) coletados no córrego Curral de Arame. Para cada amostra contaminada um branco foi realizado simultaneamente a cada método que se tentou desenvolver, visando determinar que a amostra não apresentava o pesticida nas condições de análise e extração propostas.

#### 2.3.1. Sedimento

Depois de descongeladas em temperatura ambiente e secas em estufa a 100°C por 2 horas, as amostras de sedimento foram passadas em peneira de alumínio de 18 mesh e foram descartadas as frações que ficaram retidas na malha.

No processo de extração foi utilizado 1g de sedimento (pesado em Balança analítica Shimadzu AY220 precisão 0,1 mg), com 20 mL de acetato de etila. O material foi colocado para agitação por duas horas em uma incubadora refrigerada com agitação de 175 RPM a 25° C (Cientec, modelo CT-712R) e após esse processo as amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo de porosidade 20 µm. As amostras foram evaporadas e em seguida rediluídas entre 100 µL de metanol e submetidas ao processo de Clean-up (Filtros

de seringa Target PTFE 0,2  $\mu\text{m}$  e membrana de 0,20  $\mu\text{m}$ ), As todas as amostras foram analisadas por HPLC em no máximo 15 dias após o preparo, sendo que este período foram armazenadas em freezer -5 °C,

### 2.3.2. Água

As amostras foram descongeladas em temperatura ambiente e 200 mL de cada amostra sofreu o processo de extração de fase sólida (SPE) empregado o sistema de extração de fase sólida composto por uma bomba de vácuo Primatec, modelo 132, uma cuba VersaVac da Supelco, cartuchos Strata C18-E de 500 mg e uma seringa de 3 mL), onde os processos consistem em:

- Ativação do cartucho 20 mL com metanol;
- Acondicionamento com 20 mL de água ultrapura;
- Inserção de 200 mL de amostra pelo cartucho;
- Eluição com 20 mL de acetato de etila e posteriormente com 20 mL de metanol para extração dos compostos.

As amostras foram então evaporadas e rediluídas em 100  $\mu\text{L}$  de metanol e passaram pelo processo de Clean-up (membrana de 0,20  $\mu\text{m}$ ). As todas as amostras foram analisadas por HPLC em no máximo 15 dias após o preparo, sendo que este período foram armazenadas em freezer -5 °C,

### 2.3.3. Peixe

Os exemplares de peixe foram descongelados a temperatura ambiente e separados em placas de Petri de modo que cada indivíduo correspondesse a uma amostra. Os peixes foram limpos e processados para retirada de sua musculatura e então triturados. Em 1 g de amostra *in natura* foram acrescentados 20 mL de acetato de etila e estes foram colocados em agitação por duas horas na incubadora a 175 rpm e 25° C. Após este processo as amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo de porosidade 20  $\mu\text{m}$  e evaporadas. As amostras secas foram rediluídas e passaram pelo Clean-up seguindo o

mesmo processo das amostras de sedimento e água para serem analisadas por HPLC em no máximo 15 dias após o preparo.

#### **2.4. Condições cromatográficas**

As análises foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), modelo LC-6AD, sistema binário, detector Espectrofotométrico UV-VIS de 200 a 800 nm com dois canais de monitoramento. Coluna Cromatográfica com fase estacionária C18 Phenomenex Gemini (25cm x 4,6mm x 5  $\mu$ ) e uma pré-coluna de mesma fase; com fase móvel constituída de acetonitrila e água utrapura e método iniciando-se a 65% de acetonitrila em 5:50 minutos, aumentando para 40% até 15 minutos e diminuindo para 20% até 18 minutos; retornando a 65% até 20 minutos. Os comprimentos de onda monitorados foram de 254 e 280 nm, o fluxo usado foi de 1 mL/min e a temperatura de 25°C.

#### **2.5. Parâmetros para validação**

##### **2.5.1. Determinação dos limites de detecção e quantificação**

Os limites de detecção foram determinados por injeções de 20  $\mu$ L (n = 5) de solução conhecida dos pesticidas e, em seguida, diminuindo as concentrações até a detecção de um pico com uma relação sinal/ruído de três. A concentração correspondente das amostras foi considerada como sendo a concentração mínima detectável. Os limites de quantificação foram determinados empregando a mesma metodologia, porém foi considerado o pico cromatográfico com uma relação sinal/ruído de dez.

##### **2.5.2. Curvas analíticas**

A estimativa do conteúdo dos pesticidas nas amostras foi realizada por calibração externa. As soluções empregadas na curva analítica foram preparadas empregando as soluções de trabalho diluídas em metanol grau cromatográfico, resultando em diferentes concentrações. Alíquotas de 20  $\mu$ L foram analisadas por HPLC, sendo cada determinação

realizada cinco vezes. Um cromatograma correspondente foi obtido e uma representação gráfica foi construída da média das áreas em função da concentração da substância. Uma regressão linear de mínimos quadrados das áreas dos picos em função das concentrações foi realizada para determinar os coeficientes de correlação. Os parâmetros da equação (inclinação e intercepção) de cada curva padrão foram utilizados para obter os valores de concentração para as amostras. As amostras com uma concentração superior a analítica da curva analítica foram testadas novamente após a diluição adequada.

### 2.5.3. Recuperação

A eficiência de extração (recuperação) foi determinada através da análise de alíquotas das amostras contaminadas. Estas foram preparadas adicionando os pesticidas em cada matriz nas concentrações de 1,2; 3,6 e 12  $\mu\text{g/L}$  24 horas antes da extração das amostras.

### 2.5.4. Exatidão e precisão

A precisão e exatidão foram determinadas através da análise de alíquotas das amostras contaminadas 24 horas antes da extração nas concentrações de 1,2; 3,6 e 12  $\mu\text{g/L}$  de cada pesticida.

A precisão de cada método ensaiado foi avaliada através da realização de análises repetidas contra uma curva de calibração e calculando a diferença percentual média entre os valores teóricos e os valores medidos. A precisão de um método é expressa em percentagem do coeficiente de variação (CV) das medições repetidas. Esta precisão do método foi testada para a reprodutibilidade inter-dia através de HPLC-UV.

Os valores de acurácia nos estudos de variação inter-dia, nas concentrações de 1,2; 3,6 e 12  $\mu\text{g/L}$  de pesticidas foram avaliadas nas amostras. A variabilidade do método foi determinada a partir de três diferentes análises ( $n = 5$ ) para cada amostra com a adição de quantidades conhecidas de pesticidas.



### 2.5.5. Estabilidade

As estabilidades das soluções-padrão e de trabalho foram testadas a 25 ° C (temperatura de trabalho), 4 ° C e -5 ° C (temperatura de armazenamento). As estabilidades de thiamethoxam e carbendazim nas amostras foram avaliadas em todas as etapas de armazenamento (isto é, à temperatura ambiente, a 4 ° C e à temperatura de -5 ° C). Amostras foram analisadas contra as curvas de analíticas imediatamente após a preparação (valores de referência) e após o armazenamento. A estabilidade foi definida como sendo a perda de menos de 2% da concentração inicial do pesticida no tempo indicado.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Validação

Vários métodos de análise foram testados visando à otimização do tempo de análise dos pesticidas, visando garantir que não houvesse coeluições no tempo de retenção do thiamethoxam e carbendazim. Os testes foram realizados com amostras reais no desenvolvimento do método, e no caso dos peixes os testes foram realizados em *A. altiparanae*.

Os tempos de retenção dos pesticidas estudados apresentaram uma considerável separação, o que facilitou a visualização dos mesmos, e apresentaram valores de coeficiente de variação CV menores de 5% entre as réplicas de injeção (Tabela 2, Figura 1).

Tabela 2: Tempo de retenção dos pesticidas.

Substância	T <sub>R</sub> ± DP	CV %
Thiamethoxam	4,50 ± 0,22	4,89
Carbendazim	5,56 ± 0,19	3,42

T<sub>R</sub>: Tempo de retenção, D.P.: Desvio padrão, CV: Coeficiente de variação

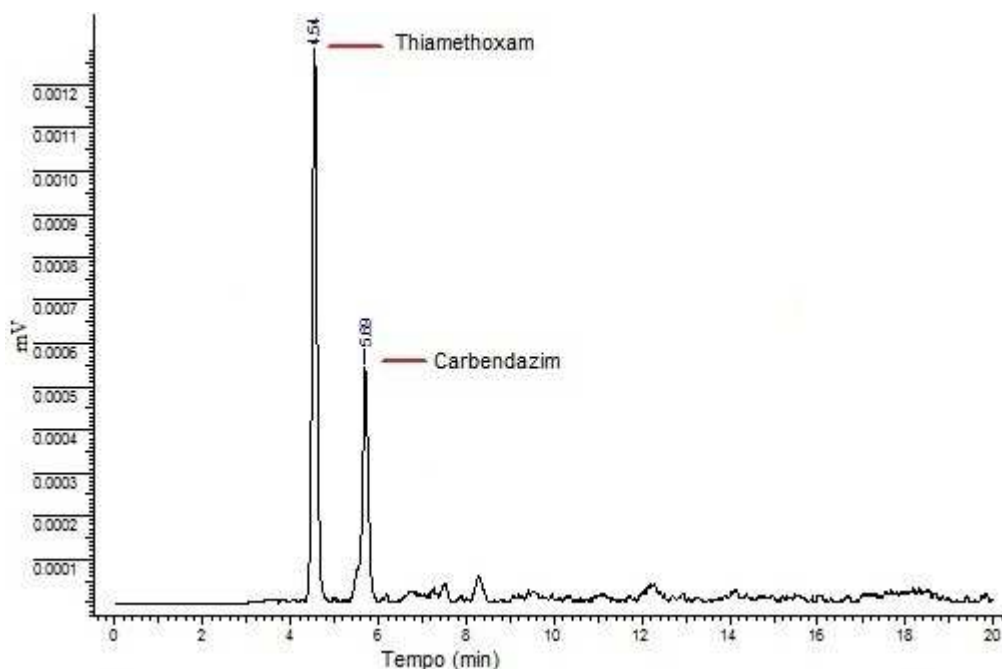


Figura 1: Cromatograma dos tempos de retenção dos padrões de thiamethoxam e carbendazim.

Rocha et al. (2012) com análises de thiamethoxam em HPLC/UV, obteve LD igual a 0,36  $\mu\text{g/L}$  e LQ igual a 1,20  $\mu\text{g/L}$  com  $r^2 = 0,9996$  sendo todos valores bem próximos aos deste estudo para thiamethoxam.

Dentro de uma determinada faixa de aplicação, a capacidade que um método tem de fornecer resultados proporcionais a concentração empregada, chama-se linearidade (RIBANI et al., 2004).

A curva analítica empregando o método de padrão externo foi determinada por regressão linear empregando valores de linearidade (FL) entre 1,2-199,5  $\mu\text{g/L}$  para thiamethoxam e 1,2-153,2  $\mu\text{g/L}$  para carbendazim, avaliados em dez níveis de concentração com no máximo 2% de erro nas quintuplicatas de injeções. O coeficiente de determinação ( $r^2$ ) foi de 0,9998 para ambos os pesticidas (Tabela 3).

Rocha et al. (2012) obteve valores de linearidade para thiamethoxam na faixa de 1,2 a 192,0  $\mu\text{g/L}$ , tendo um coeficiente de determinação bem próximo ao deste trabalho (0,9996) também utilizando HPLC/UV. Carbo et al. (2008) mencionam que obtiveram bons resultados de linearidade entre 0,2-10,0  $\mu\text{g/mL}$  com coeficiente de determinação superior a 0,996 empregando HPLC/DAD.

Tabela 3: Dados de regressão linear da curva analítica e os limites de detecção e quantificação.

Parâmetros	Thiamethoxam	Carbendazim
F.L. µg/L	1,2-199,5	1,2-153,2
LD	0,37	0,36
LQ	1,23	1,20
b	3144	2508
a	-23,01	-3,37
r <sup>2</sup>	0,9998	0,9998
n	10	8

F. L.: faixa linear, LD: limite de detecção, LQ: limite de quantificação, b: inclinação, a: intercepto, r<sup>2</sup>: coeficiente de determinação, n: número de amostras, fórmula de regressão linear:  $y = a + bx$ , onde y = área do pico, x = concentração (µg/L).

Para este estudo, tem-se um limite de detecção do método (LDM) para thiamethoxam em água de 0,00019 µg/L e um limite de quantificação do método (LQM) de 0,00063 µg/L e para sedimento e peixe tem-se LDM de 0,037 µg/L e LQM de 0,123 µg/L. Para carbendazim, tem-se LDM de 0,00018 µg/L e LQM de 0,00060 µg/L em água, e LDM de 0,036 µg/L e LQM de 0,120 µg/L em sedimento e peixe.

Bittencourt (2008) utilizando CG/DCE (cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons) e CG/DIC (cromatografia gasosa com detector de ionização em chama), e uma extração sólido-líquido de tubérculos e solo, obteve uma recuperação média de thiamethoxam de 73,47 % com estimativa de erro de 2,10 % e obteve limite de detecção do método de 3,30 µg/L e limite de quantificação do método de 10,00 µg/L, valores bem acima dos encontrados neste estudo empregando cromatografia líquida.

No desenvolvimento da metodologia para extração de thiamethoxam e carbendazim em peixe (musculatura de *A. altiparanae*), água e sedimento foram empregados diversos solventes e em função dos resultados de recuperação optou-se por empregar acetato de etila. Empregando outros solventes as recuperações ficaram entre 55-75% bem inferiores às obtidas empregando acetato de etila (Tabela 4).

A recuperação que avalia a eficiência do processo analítico foi realizada com a contaminação de amostras 24 horas antes da extração, e obteve resultados entre 98,31-99,68 % para thiamethoxam em água, 97,79-99,89 % em sedimento e 96,34-99,91 % em peixe, com um coeficiente de variação (CV) entre 0,75-3,12 % para este pesticida

assegurando uma boa recuperação do composto nas matrizes, sendo as fortificações realizadas em três níveis entre 1,2-12,0 µg/L (Tabela 4).

Rocha et al. (2012) obteve valores de recuperação para thiamethoxam em água entre 86,37-99,01 % e para solo entre 81,16-99,01 % nas concentrações adicionadas entre 1,20-95,72 µg/L com CV inferior a 5% também utilizando HPLC/UV.

Neste estudo para carbendazim os valores de recuperação ficaram entre 97,07-99,31 % para água, 96,98-99,50 % para sedimento e 96,59-99,69 % para peixe, com um CV entre 0,56-3,21% garantindo uma boa recuperação para carbendazim com os mesmos valores de fortificações adicionadas em thiamethoxam (Tabela 4).

Fernández et al (2001) utilizando HPLC/MS, obtiveram uma recuperação maior que 79% para carbendazim com um CV de 10% em laranjas.

Carbo et al. (2008) com fortificações entre 0,40-19,92 µg/L para amostras de água obteve recuperações para thiamethoxam entre 73-114%, com CV entre 2-16% e para carbendazim entre 92-112% e um CV entre 3-11%.

Tabela 4: Recuperação de thiamethoxam e carbendazim para as três matrizes (n = 5).

Thiamethoxam									
CA	Água			Sedimento			Peixe		
	Rec.(%)	±DP	CV(%)	Rec.(%)	±DP	CV(%)	Rec.(%)	±DP	CV(%)
(µg/L)									
1,2	98,31	1,26	1,28	97,79	1,84	1,88	96,34	3,01	3,12
3,6	98,97	0,75	0,75	98,54	1,10	1,11	98,34	1,10	1,11
12,0	99,68	0,97	0,97	99,89	0,91	0,91	99,91	0,87	0,87
Carbendazim									
CA	Água			Sedimento			Peixe		
	Rec.(%)	±DP	CV(%)	Rec.(%)	±DP	CV(%)	Rec.(%)	±DP	CV(%)
(µg/L)									
1,2	97,07	2,73	2,81	96,98	3,12	3,21	96,59	2,84	2,94
3,6	98,63	1,71	1,73	98,46	1,91	1,93	98,07	1,10	1,12
12,0	99,31	0,69	0,69	99,50	0,56	0,56	99,69	0,91	0,91

CA: concentração adicionada, Rec.: recuperação, DP: desvio padrão, CV: coeficiente de variação.

A variabilidade inter-dia do método testado foi determinado em concentrações 1,20 µg/L, 3,6 µg/L e 12,0 µg/L e os valores de precisão obtidos foram CV < 5% para thiamethoxam nas três matrizes e CV < 5,2% para carbendazim nas três matrizes e segundo Shah et al. (1992) os critérios internacionais de aceitação são de CV < 15%. Estes dados indicam que o método foi reprodutível em três dias diferentes.

As acurácias ficaram entre 1,70-4,21 % para thiamethoxam em água, entre 1,82-4,61 % em solo e entre 3,56-4,50 % em peixe. Para carbendazim as acurácias ficaram entre 3,18-3,72 % em água, entre 3,22-4,98 % em sedimento e entre 2,96-4,69 % para peixe (Tabela 5). Rocha et al. (2012) obteve valores de acurácia para thiamethoxam, entre 2,37-4,72 % e CV < 5% para solo, entre 1,12-3,89% e CV < 5% para água.

Tabela 5: Valores de precisão e exatidão de thiamethoxam e carbendazim nas três matrizes.

Thiamethoxam									
Água				Sedimento			Peixe		
CA	CO(µg/L)	Ac	CV	CO(µg/L)	Ac	CV	CO(µg/L)	Ac	CV
(µg/L)	(média±DP)	(%)	(%)	(média±DP)	(%)	(%)	(média±DP)	(%)	(%)
1,20	1,18±0,05	4,02	4,24	1,16±0,05	4,18	4,31	1,16±0,05	3,56	4,35
3,60	3,56±0,16	4,21	4,49	3,55±0,17	4,61	4,79	3,54±0,015	4,09	4,24
12,00	11,96±0,21	1,70	1,76	11,92±0,23	1,82	1,93	11,99±0,56	4,50	4,67
Carbendazim									
Água				Sedimento			Peixe		
CA	CO(µg/L)	Ac	CV	CO(µg/L)	Ac	CV	CO(µg/L)	Ac	CV
(µg/L)	(média±DP)	(%)	(%)	(média±DP)	(%)	(%)	(média±DP)	(%)	(%)
1,20	1,16±0,04	3,18	3,45	1,16±0,06	4,98	5,17	1,16±0,04	2,96	3,45
3,60	3,55±0,14	3,72	3,94	3,54±0,12	3,22	3,39	3,53±0,16	4,39	4,53
12,00	11,92±0,45	3,53	3,78	11,94±0,51	4,13	4,27	11,96±0,58	4,69	4,85

CA: concentração adicionada, CO: concentração obtida, Ac: acurácia, CV: coeficiente de variação.

Não foram observadas alterações detectadas nas soluções de trabalho do thiamethoxam e carbendazim preparados após 24 horas a 25 ° C, seis meses a 4 ° C e doze meses de armazenamento a -5 ° C. Segundo a Fispq nº 40/2008 (Ficha de informações de segurança de produtos químicos) tanto carbendazim como thiamethoxam são produtos

bastante estáveis tanto à temperatura ambiente como em condições de armazenamento e estocagem, podendo chegar a ter neste dois casos uma meia vida maior que um ano.

### 3.2. Aplicação das metodologias em amostras do córrego Curral de Arame

Para a identificação de thiamethoxam e carbendazim nas amostras (água, sedimento e peixe) comparou-se os seus tempos de retenção com padrões autênticos através de adição de solução padrão nas amostras analisadas por HPLC.

Os métodos desenvolvidos para cada matriz foram aplicados a amostras coletadas no córrego Curral de Arame. No total foram avaliadas 60 amostras de água, 200 amostras de sedimento e 84 amostras de peixe (sendo 56 de *A. altiparanae*, 17 de *L. friderice* e 11 de *H. strigaticeps*).

Das três espécies coletadas e investigadas, apenas em *A. altiparanae* foi identificada a presença de um dos pesticidas (Figura 2), sendo o carbendazim presente na espécie em uma concentração relativamente baixa e encontrada em apenas uma das coletas, porém não foi encontrado na literatura um valor referencial permitido.

De acordo com Cheminova (2008) carbendazim é considerado tóxico para peixes em concentrações acima de 100 mg/L, que não é o caso do valor encontrado neste estudo.

Carbendazim foi encontrado em *A. altiparanae* (Figura 2) na coleta de Out/11 e em água (Figura 3) na coleta de Dez/11, porém nas amostras de *A. altiparanae* carbendazim foi encontrado em três pontos, sendo no ponto 2 (25,04 mg/Kg  $\pm$  141,42), no ponto 3 (65,35 mg/Kg  $\pm$  103,69) e no ponto 4 (30,48 mg/Kg  $\pm$  121,02) com desvios bastante altos devido ao número de exemplares em que o mesmo estava presente em cada ponto e também as concentrações determinadas.

Nas amostras de água, carbendazim foi encontrado apenas no ponto 4 (0,09 mg/L  $\pm$  0,65) em uma concentração relativamente baixa que representa a média de 3 amostras do ponto.

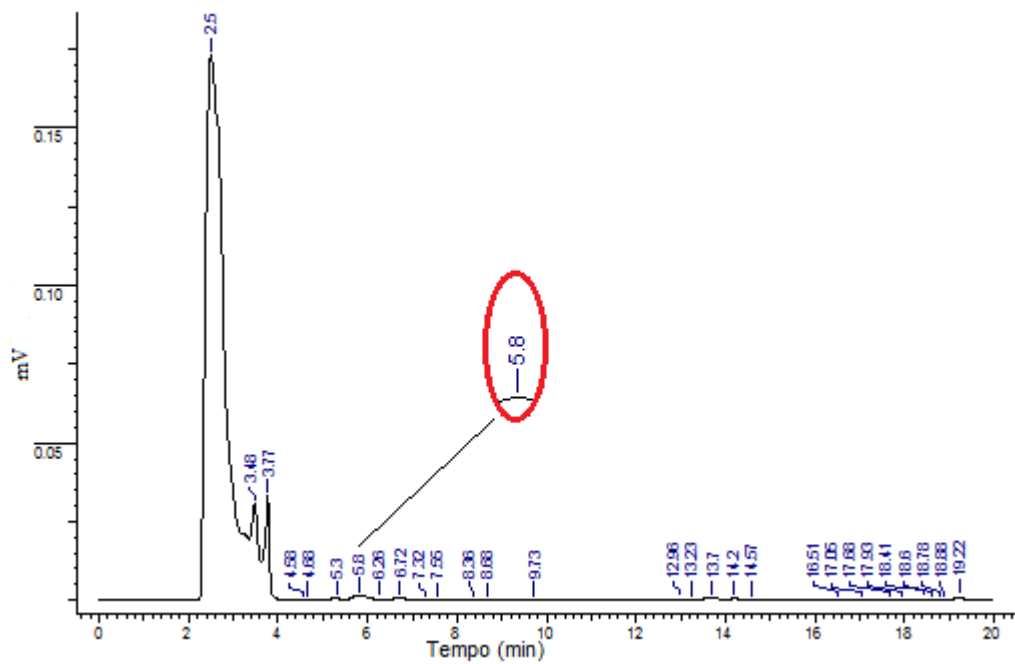


Figura 2: Carbendazim em uma amostra de *A. altiparanae* coletada no córrego Curral de Arame (Out/11, ponto 3; procedimento de extração e análise descritos nos itens 2.2 e 2.4)

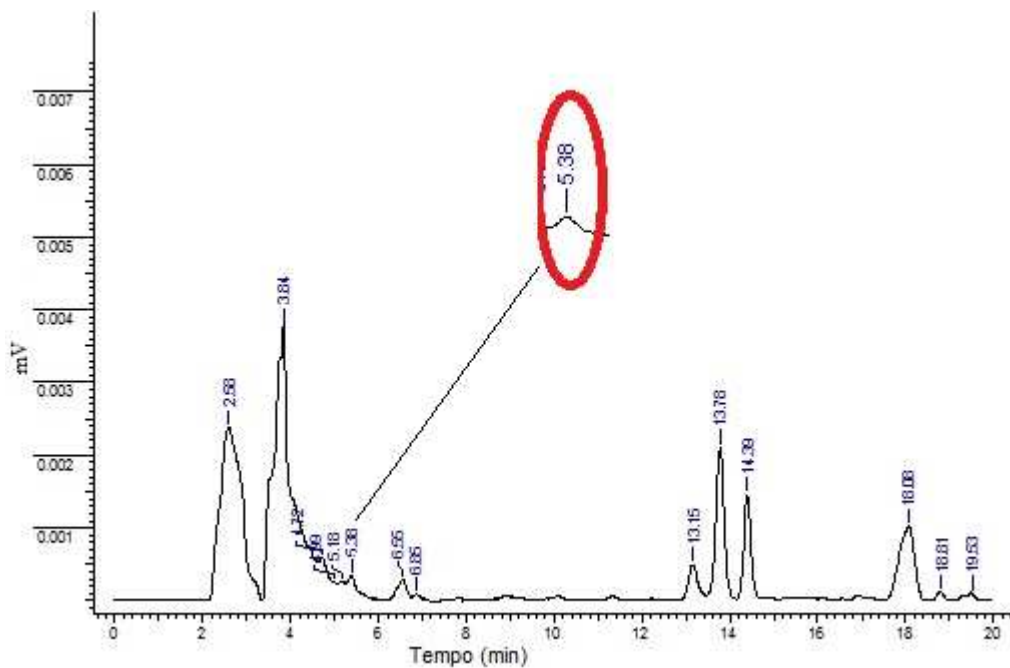


Figura 3: Carbendazim em uma amostra de água coletada no córrego Curral de Arame (Dez/11, ponto 4; procedimento de extração e análise descritos nos itens 2.2 e 2.4)

Há uma grande possibilidade que carbendazim só tenha sido detectado nas amostras de *A. altiparanae* e água nestas coletas, pois compreendem o período de plantio na região, e sabe-se que carbendazim é aplicado próximo a este período para tratamento de sementes, ou ainda pela ocorrência de chuvas no que antecederam o período de coleta e o pesticida então tenha sofrido uma maior mobilidade no meio.

Nos períodos em que carbendazim não foi detectado na água suas concentrações poderiam estar abaixo de nossos limites de detecção, uma vez que segundo Eichelberger e Lichtenberg (1971) há possibilidades de que as concentrações mais altas e detectáveis venham a ocorrer em períodos pontuais após o período de aplicação.

Quanto à carbendazim ser detectado em *A. altiparanae* em três dos pontos e não ser detectado em água na coleta de Out/11 podemos sugerir ainda que neste caso apenas parte da concentração encontrada possa ser resultado de uma última aplicação. Também pode-se sugerir que uma maior concentração já estivesse acumulada na espécie provendo de aplicações anteriores. No caso da água como sugere Filizola et al. (2002), o carbendazim pode não ser detectado, pois pode haver uma perda grande do mesmo por um processo natural de volatilização.

De acordo com a Portaria 2.914/2011 do Ministério da saúde o valor permitido de carbendazim em água é de 120 µg/L. A Portaria considera que este composto tenha um potencial de lixiviação, mas não apresenta toxicidade elevada e sua dinâmica ambiental é pouco conhecida.

Filizola (2002) menciona que as águas superficiais são episodicamente contaminadas, sendo difícil determinar ao certo o período exato em que o pesticida estará presente em maior concentração.

Dores & De-Lamonica-Freire (2001), em um trabalho de revisão menciona a dificuldade de avaliar os riscos de contaminação dos ambientes aquáticos, devido à diversidade de fatores e processos que influenciam a dinâmica dos pesticidas no meio.

Neste estudo não monitoramos os produtos da degradação de carbendazim, mas Boudina et al. (2003) estudando a fotólise de carbendazim em solução aquosa usando ultravioleta e simulando a luz solar, revelou que carbendazim é estável no escuro e em condições ambientais e por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas revelou três produtos de sua degradação, sendo eles: 2-aminobenzimidazol, isocianato de benzimidazol e monocarbometoxiguanidina, sendo este último de grande estabilidade e



possível de acumular-se no meio ambiente e 2-aminobenzimidazol o produto majoritário da degradação.

Nas amostras de sedimento (Figura 4), thiamethoxam foi detectado em duas das coletas, sendo nos meses de outubro de 2011 e fevereiro de 2012, e em ambas em baixa concentração.

Na coleta de Out/11 thiamethoxam foi encontrado no ponto 1 (2,27 mg/Kg  $\pm$  72,27), no ponto 2 (3,25 mg/Kg  $\pm$  57,76), no ponto 3 (1,14 mg/Kg  $\pm$  108,17) e no ponto 4 (4,13 mg/Kg  $\pm$  38,44). Na coleta de Fev/12 foi encontrado no ponto 1 (5,45 mg/Kg  $\pm$  55,23), no ponto 2 (2,37 mg/Kg  $\pm$  113,05), não foi encontrado no ponto 3, e encontrado no ponto 4 (5,54 mg/Kg  $\pm$  11,65) com grandes valores de desvio em ambas as coletas o que mostra que existe uma grande variação de sua presença e das concentrações determinadas.

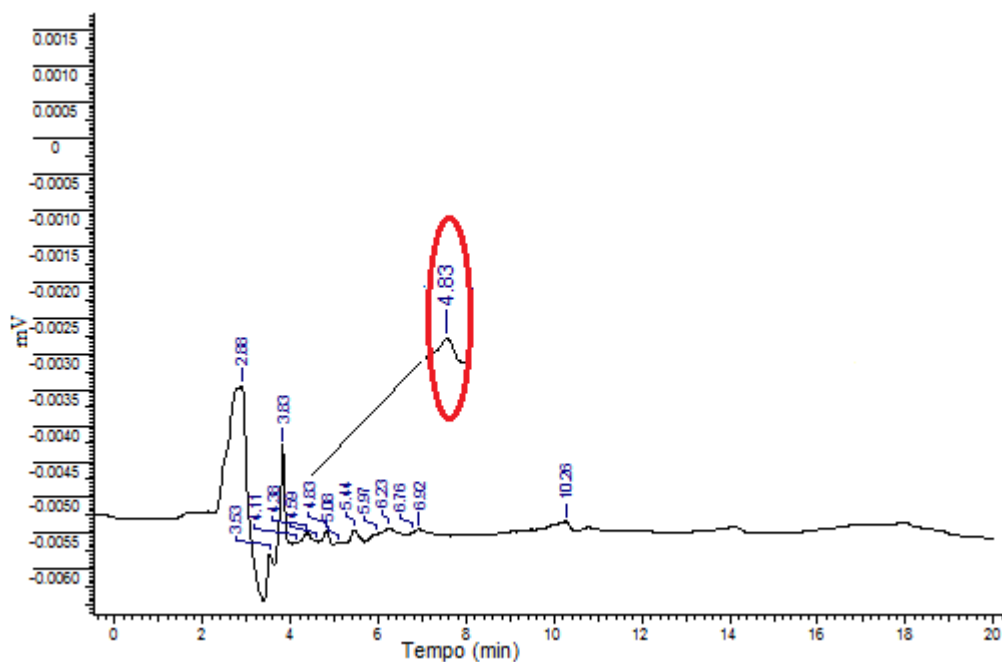


Figura 4: Thiamethoxam em uma amostra de sedimento coletada no córrego Curral de Arame (Out/11, ponto 4; procedimento de extração e análise descritos nos itens 2.2 e 2.4)

A Fispq nº 14725 de janeiro de 2013, classifica thiamethoxam como muito tóxico para peixes, porém o pesticida não foi detectado em nenhuma das espécies de peixes deste estudo.

Thiamethoxam foi detectado em sedimento e não em água, o que pode estar ligado ao fato de que sua meia vida em água é abaixo de 5 dias e em solo pode chegar a 50 dias.

Carvalho et al. (2011) menciona que em pH entre 5-7, que é o caso deste estudo (Tabela 6), thiamethoxam pode chegar a ter uma meia vida de 1 ano em solos.

Tabela 6: Valores de pH e temperatura das amostras de água.

Coletas	pH (M±DP)				Temp (°C) (M±DP)			
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
Out/11	7,64±0,01	7,54±0,01	7,43±0,01	7,35±0,03	18,20±0,01	17,50±0,01	22,10±0,01	20,90±0,01
Dez/11	5,69±0,01	5,98±0,07	6,66±0,06	6,60±0,06	23,80±0,01	24,30±0,01	24,00±0,01	24,60±0,01
Fev/12	7,22±0,01	5,95±0,08	5,11±0,09	5,13±0,02	24,00±0,01	24,30±0,01	26,80±0,01	24,00±0,01
Abril/12	6,30±0,06	5,75±0,11	5,60±0,01	5,42±0,13	19,30±0,02	14,20±0,03	16,40±0,01	16,00±0,01
Jun/12	6,05±0,02	5,68±0,07	5,62±0,02	5,67±0,03	22,50±0,01	20,40±0,01	22,00±0,01	19,30±0,01

Temp.: temperatura, pH: potencial hidrogeniônico.

Não encontramos thiamethoxam em maiores concentrações nas amostras de sedimentos superficiais analisadas o que pode estar ligado ao fato de que segundo Scorza Júnior e Rigitano (2012) thiamethoxam se locomove no solo, sendo encontrado em diferentes concentrações conforme a profundidade em que é analisado.

Segundo Scorza Júnior & Rigitano (2009) thiamethoxam pode ser pulverizado sobre as folhas, utilizado no tratamento de sementes ou incorporado ao solo e suas concentrações encontradas nessas matrizes diminui com o tempo e é observada uma rápida dissipação do produto logo após a sua aplicação.

Portanto, neste trabalho thiamethoxam pode ter sido detectado logo após a aplicação próxima ao período de plantio (Out/11) e possivelmente tenha ocorrido uma nova aplicação um tempo depois antes da colheita e por isso tenha sido detectada sua presença em Fev/12.

Urzedo et al. (2006) estudaram a sorção de thiamethoxam e acredita que esteja ligada ao teor de matéria orgânica do solo. Para afirmarmos se o teor de matéria orgânica teria influenciado neste estudo, uma avaliação do sedimento deveria ter sido realizada.

Salientamos a dificuldade em avaliar amostras ambientais devido às variações que ocorrem nas coletas como um todo e a diversidade de fatores ambientais.

#### 4. CONCLUSÕES

O método desenvolvido apresentou resultados satisfatórios de análise de thiamethoxam e carbendazim nas três matrizes com recuperação, precisão e exatidão boas para os níveis de concentração avaliados.

Os dois pesticidas foram detectados em diferentes matrizes, evidenciando a vulnerabilidade de contaminação ambiental destas matrizes caso não haja um acompanhamento regular na região dada à dificuldade da realização de análises em matrizes ambientais.

#### 5. REFERÊNCIAS

ABMR&A; **Associação Brasileira de Marketing Rural & Agronegócio**. Disponível em: [HTTP://www.abmra.org.br](http://www.abmra.org.br), acesso em janeiro 2012.

AGUILAR, C.; BORRUL, F.; MARCÉ, R. M.; **Cromatographia**. v. 43, p. 245-250, 1996.

ARAÚJO, J. J.; DALLOS, J. A. G.; Metodología para la determinación de residuos de fungicidas benzimidazólicos em fresa y lechuga por HPLC-DAD. **Revista Colombiana de Química**. v. 35, p. 67-79, 2006.

BERGSTROM, L.; BORJESSOM, E.; STENSTROM, J.; Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and clay soil. **Journal Environmental Quality**. v. 40, p. 98-108, 2011.

BITTENCOURT, L. M.; **Dissipação e monitoramento dos inseticidas clorpirofós e thiamethoxam em tubérculos e solo cultivados com batata (*Solanum tuberosum L.*)**. 2008. Dissertação (Pós-graduação em Agronomia), Universidade Federal de Viçosa.

BOUDINA, A.; EMMELIN, C.; BAALIOUAMER, A.; GRENIER-LOUSTALOT, M. F.; CHOVELON, J. M.; Photochemical behavior of carbendazim in aqueous solution. **Chemosphere**. v. 50, p. 649-655, 2003.

BRASIL. **Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011**. Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, nº 239, 14 de dezembro de 2011, Seção 1, p. 39-46.

CARVALHO, N. L.; PERLIN, R. S.; COSTA, E. C.; Thiametoxam em tratamento de sementes. **Monografias Ambientais – Revista Eletrônica**. v. 2, p. 158-175, 2011.

CASTRO, N. R. A.; RIGITANO, R. L. O.; LIMA, J. M.; GUERREIRO, M. C.; Lixiviação do inseticida thiamethoxam em macrolisímeros de duas classes de solo. **Ciência e Agrotecnologia**. v. 32, p. 1818-1823, 2008.

CASTRO, P.R.C.; VIEIRA, E.L.; **Biorreguladores e bioestimulantes na cultura do milho**. Piracicaba: Esalq/USP/LPV, 1ª Ed., 2003, p. 99-115.

CHEMINOVA – **Cheminova Brasil Ltda**. Ficha de informação de segurança de produtos químicos. p. 1-5, 2008.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M.; Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise preliminar. **Química Nova**. v. 24, p. 27-36, 2001.

EICHELBERGER, J.W.; LICHTENBERG, J.J.; Persistence of pesticides in river water. **Environmental Science & Technology**. v. 5, p. 541-544, 1971.

FARIA, N. M. X.; FASSA, A. C. G.; FACHINI, L. A.; Intoxicação por agrotóxicos no Brasil: os sistemas oficiais de informação e desafios para realização de estudos epidemiológicos. **Ciência e Saúde Coletiva**. v. 12, p. 25-38, 2007.

FERNÁNDEZ, M.; RODRIGÉZ, R.; PICÓ, Y.; MANES, J.; Liquid Chromatography-mass spectrometric determination of post-harvest fungicides in citrus fruits. **Journal of Chromatography A**. v. 912, p. 301-310, 2001.

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

FISPQ n° 14725; **Ficha de informações de segurança de produtos químicos (Thiamethoxam)**. Revista em 01/2013, p. 1-6.

FISPQ n° 40/2008; **Ficha de informações de segurança de produtos químicos (Carbendazim)**. Revista em 12/2011, p. 1-2.

GAZZONI, D.L.; **Thiametoxam: uma revolução na agricultura brasileira**: São Paulo, Vozes, Ed 2008, 342p..

KIM, H. S.; LEE, S. K.; LEE, D. W.; Investigation of retention behavior for pesticides in micro-HPLC with temperature changes. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**. v. 20, p. 817-826, 1997.

MIRANDA, A. C.; MOREIRA, J. C.; CARVALHO, R.; PERES, F.; Neoliberalismo, uso de agrotóxicos e a crise da soberania alimentar no Brasil. **Ciência e Saúde**. v. 12, p. 7-14, 2007.

NUNES, G. R.; VERBINNEN, R. T.; NUNES, G. S.; Impactos Socioambientais pelos pesticidas empregados na sojicultura sobre a comunidade de Sonhem, Região Pré-Amazônica Maranhense. **Amazônica-Ciência & Desenvolvimento**. v. 6, p. 117-132, 2010.

PICININI, E.C.; Fungicidas benzimidazóis. **Revisão Anual de Patologia Vegetal**. v. 2, p. 357-409, 1994.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**. v. 27, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, W. F.; **Análise de traços do pesticida carbendazim por voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química da Universidade de João Pessoa.

ROCHA, C. G.; FRANÇA, F. H. R.; CARDOSO, C. A. L.; Quantification of thiamethoxam in rizhomes and leaves of the Hedychium coronarium and water and soil by high-pressure Liquid Chromatography. **American Journal of Analytical Chemistry**. v. 3, p. 242-249, 2012.

SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B.; Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. **Journal of Chromatography A**. v. 885, p. 217-236, 2000.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; RIGITANO, R. L. O.; Comportamento ambiental do inseticida thiamethoxam em um latossolo vermelho distroférico de Dourados, MS. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**. v. 49, p. 5-22, 2009.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; RIGITANO, R. L. O.; Sorção, degradação e lixiviação do inseticida tiametoxam em dois solos do Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 16, p. 564-572, 2012.

SHAH, V. P.; MIDHA, K. K.; DIGHE, S.; MCGILVERY, I.; SKELLY, J. P.; YAKOBI, A.; LAYLOFF, T.; VISWANATHAN, C. T.; COOK, C. E.; MCDOWALL, R. D.; PITTMAN AND, K. A.; SPECTOR, S.; Analytical Methods Validation: Bioavailability, Bio- equivalence, and Pharmacokinetic Studies. **Pharmaceutical Research**, v. 9, p. 588-592, 1992.

SILVA, C. M. M. S.; MELO, I. S.; MAIA, A. H. N.; ABAKERLI, R. B.; Isolamento de fungos degradadores de carbendazim. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 34, p. 1255-1264, 1999.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M.; Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações, **Embrapa Meio Ambiente: Jaguariúna**, v. 12, 2004.

SYNGENTA, **Brasil**, 2012 disponível em:  
<http://www.syngenta.com/country/br/pt/Pages/home.aspx>, acesso em outubro de 2012.

URZEDO, A. P. F. M.; NASCENTES, C. C.; AUGUSTI, R.; Degradation of the insecticides thiamethoxam and Imidacloprid in Aqueous Solution as Promoted by an Innovative Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 20, p. 51-56, 2009.

URZEDO, A. P. F. M.; RIGITANO, R. L. O.; LIMA, J. M.; CASTRO, N. R. A.; Sorção do inseticida tiametoxam em amostras de solos da região de Lavras-MG. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. v. 16, p. 71-80, 2006.