



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

## DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS EM AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS POR LC-MS/MS EM CAMPUS UNIVERSITÁRIO (UPF), PASSO FUNDO, RS, BRASIL

**Resumo:** Com o uso de agrotóxicos na produção agrícola para combater pragas, os recursos hídricos podem, muitas vezes, se tornar o seu destino final. Sabendo da importância da qualidade e potabilidade da água para consumo humano e para o meio ambiente, a pesquisa teve como objetivo propor um método simples, rápido e sensível para a determinação dos pesticidas atrazina, clorimurrom-etil e metsulfurom-metil em amostras de água potável (subterrânea) e superficial no Campus I da UPF (Universidade de Passo Fundo, UPF, RS, Brasil), através da Cromatografia Líquida Acoplada a Espectroscopia de Massas, LC/MS-MS (do inglês: Liquid Chromatography Mass Spectroscopy). A análise do pesticida foi obtida com coluna analítica XR-ODS III (150 x 2,0 mm x 2,2 µm) e eluição em gradiente com fase móvel constituída de acetato de amônio e metanol. Avaliação do método se deu nos critérios de linearidade, precisão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método. Utilizaram-se as condições cromatográficas do pacote de método LC-MS/MS Method Package. As amostras de água não apresentaram contaminação dos pesticidas estudados em concentrações acima do LD do método.

**Palavras-chave:** Pesticidas; análise por LC-MS/MS; poluição das águas

**Clóvia Marozzin Mistura** – [clovia@upf.br](mailto:clovia@upf.br)

Universidade de Passo Fundo, Área de Química, Centro de Pesquisas em Alimentos, Campus I, BR 285, Bairro São José, CEP 99052-900, Passo Fundo, RS

**Maria Tereza Friedrich** – [friedrich@upf.br](mailto:friedrich@upf.br)

Universidade de Passo Fundo, Área de Química, Centro de Pesquisas em Alimentos, Campus I, BR 285, Bairro São José, CEP 99052-900, Passo Fundo, RS

**Elis Cristina Biazus** – [143647@upf.br](mailto:143647@upf.br)

Universidade de Passo Fundo, Área de Química, Centro de Pesquisas em Alimentos, Campus I, BR 285, Bairro São José, CEP 99052-900, Passo Fundo, RS

**Sandro Bolsoni** – [143662@upf.br](mailto:143662@upf.br)

Universidade de Passo Fundo, Área de Química, Centro de Pesquisas em Alimentos, Campus I, BR 285, Bairro São José, CEP 99052-900, Passo Fundo, RS

**Valéria Favero Marini** – [143663@upf.br](mailto:143663@upf.br)

Universidade de Passo Fundo, Área de Química, Centro de Pesquisas em Alimentos, Campus I, BR 285, Bairro São José, CEP 99052-900, Passo Fundo, RS

Realização



Correalização



Informações:

[qualidadeambiental.org.br](http://qualidadeambiental.org.br)  
[abes-rs@abes-rs.org.br](mailto:abes-rs@abes-rs.org.br)  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

## DETERMINATION OF PESTICIDES IN SURFACE AND SUBTERRANEAN WATERS SAMPLES BY LC-MS/MS AT UNIVERSITY CAMPUS (UPF) OF PASSO FUNDO, RS, BRAZIL

**Abstract:** *With the use of agrochemicals in agricultural production to combat pests, water resources end up, often becoming the final destination of these. Knowing the importance of quality and potability of water for human consumption and the environment, the research had to propose a simple, fast and sensitive method for the determination of pesticides atrazine, chlorimuron-ethyl and metsulfuron-methyl in samples of drinking water (underground) and superficial in the University of Passo Fundo, RS, Brazil, by means of the Liquid Chromatography Mass Spectroscopy. The analysis of the pesticides was obtained with XR-ODS III analytical column (150 x 2.0 mm x 2.2 μm) and mobile phase gradient elution consisting of ammonium acetate and methanol. Method evaluation was based on linearity, precision, limit of detection (LD) and limit of quantification (LQ) criteria. The chromatographic conditions of the method pack LC-MS/MS Method Package were used. The water samples did not present contamination of the studied pesticides in concentrations above the LD.*

**Keywords:** *Pesticides, analysis by LC-MS/MS, water pollution*

### 1. INTRODUÇÃO

A Universidade de Passo Fundo (UPF) é uma instituição de educação superior do modelo comunitário (privada sem fins lucrativos), fundada em 1968 em Passo Fundo, RS, além de Passo Fundo, possui campi em outras seis cidades do norte do estado: Carazinho, Casca, Lagoa Vermelha, Palmeira das Missões, Sarandi e Soledade. A universidade é mantida pela Fundação Universidade de Passo Fundo (FUPF), entidade filantrópica. A UPF disponibiliza mais de 60 cursos de graduação e 50 cursos de pós-graduação. Além da formação superior, a FUPF possui os cursos de ensino médio regular e ensino técnico, através da mantida Centro de Ensino Médio Integrado (CEMI). A Universidade destaca-se nas áreas da saúde, agronomia, exatas e tecnologia, tanto em corpo docente como em infraestrutura. Na década de 1970, a mantida Universidade de Passo Fundo já contava com grande número de estudantes, havendo, assim, a necessidade da construção de um novo campus. No ano de 1975 os cursos começaram a ser transferidos para uma área física de 426 hectares, situada no Bairro São José, em Passo Fundo. O local, além de tudo, também é utilizado pela comunidade local para momentos de lazer, utilizando, por exemplo, o zoológico da Universidade e o Centro de Convivência. Hoje a UPF tem 21000 acadêmicos, 1300 funcionários e 950 docentes. Estas pessoas utilizam a água potável da UPF, que ainda é distribuída gratuitamente para a população em diversos pontos situados no interior do Campus I. O Setor de Saneamento Ambiental faz a gestão da adução da água subterrânea na UPF, acompanha com amostragens e análises toda água fornecida a comunidade universitária. Assim a necessidade de monitorar a qualidade desta água, quanto a presença de pesticidas, pois esta é utilizada por uma parcela significativa da população (UPF, 2018).

A água é hoje reconhecida como um dos bens naturais mais importantes do Planeta. A preocupação com o uso, destino e principalmente estado de degradação tem mobilizado pessoas de todas as áreas quanto a sua preservação. Principalmente após a década de 1930, quando surge um período definido como “Era Tecnológica”, referente aos anos subsequentes à Primeira Guerra Mundial, quando o interesse militar passou a ser fator determinante no desenvolvimento de novas rotas sintéticas e na produção de novos compostos, principalmente de pesticidas (RAIMUNDO, 2007). A crescente produção agrícola está associada ao uso de agrotóxicos com a finalidade de evitar e combater pragas que geram perdas na colheita. Porém, com o uso destes, o escoamento superficial torna as águas de rios e lagos vulneráveis ao acúmulo de agrotóxicos, podendo se alastrar às águas subterrâneas, através da

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375

lixiviação e à atmosfera, pela evaporação (VEIGA, *et al.*, 2006). É importante ressaltar que, em alguns casos, menos de 0,1% dos pesticidas atingem a praga alvo, enquanto o restante (99,9%) tem potencial para se mover a outros compartimentos ambientais, como as matrizes aquáticas (RIBEIRO, *et al.*, 2007). Essa contaminação da água por pesticidas, com a ação conjunta de outros fatores, passa a apresentar riscos mais sérios e de difícil controle para o ambiente, o que mais tarde gerará problemas para a flora, fauna e para a saúde humana (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006).

A poluição oriunda da atividade agrícola é considerada do tipo difusa, de difícil identificação, monitoramento, e, conseqüentemente, controle. Enquanto os riscos devido à presença de agentes patogênicos constituem problema imediato, agudo e, por vezes, associados a surtos de grandes proporções, os riscos químicos configuram-se, normalmente, como um problema de longo prazo, cujos efeitos crônicos, muitas vezes, são de difícil detecção. A preocupação maior ocorre para a ingestão contínua de água contaminada a baixas concentrações, o que configuraria um risco crônico (FERNANDES NETO & SARCINELLI, 2008).

O Brasil possui liderança mundial consolidada na produção agrícola e é um dos principais exportadores de soja, açúcar, carnes de frango, suína e bovina, café, suco de laranja e fumo. Neste contexto, o país pode desempenhar um papel relevante e cumprir o slogan nacional de ser “o celeiro do mundo”. O Brasil tem apresentado um grande desempenho nas exportações de produtos do agronegócio e conquistado novos mercados em diferentes partes do mundo (SCOLARI, 2005). A quarta estimativa de 2017 para a safra nacional de cereais, leguminosas e oleaginosas totalizou 233,1 milhões de toneladas, 26,2% superior à obtida em 2016 (IBGE, 2018).

A importância do Rio Grande do Sul (RS) para a oferta nacional de alimentos é historicamente reconhecida. O estado ocupa posição estratégica para a oferta nacional de diversos produtos agrícolas e está entre os principais exportadores de fumo, soja e arroz. A agricultura está presente em praticamente todas as regiões do território gaúcho. A soja, o arroz, o milho e o trigo constituem as principais culturas agrícolas praticadas no RS em termos de área plantada e quantidade produzida. Em se tratando de valor da produção, a esse conjunto de produtos se somam em importância o fumo, a uva e a maçã (FEE, 2018).

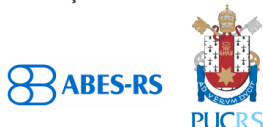
No Brasil, entre os anos de 1960 e 1998, a área com culturas agrícolas aumentou 78%, enquanto o aumento no consumo de pesticidas foi de 700% neste período (SPADOTTO, *et al.*, 2004). Bem como, a venda passou de aproximadamente 163 mil toneladas no ano 2000 para mais de 500 mil toneladas em 2014. Neste mesmo ano, o RS foi o terceiro estado que mais utilizou pesticidas no país, tendo seu uso triplicado em relação ao ano de 2000 (IBAMA, 2017).

Atento a essa possível contaminação das águas, no Brasil, o Ministério da Saúde editou a Portaria do Ministério da Saúde número 2.914, de 2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelecendo, entre outros parâmetros, os limites máximos de resíduos de agrotóxicos permitidos (BRASIL, 2011). A Portaria do Estado do RS/SES Nº 320, de 24 de abril de 2014, que complementa a Portaria 2.914, estabelece o limite permitido de compostos em água potável no Rio Grande do Sul. A concentração máxima permitida de clorimuron etílico em água é de 120 µg L<sup>-1</sup> (RS, 2014). Sendo de grande importância ressaltar a Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais, porém, que não estabelece limite para o agrotóxico estudado (CONAMA, 2005).

Entre os diversos agrotóxicos utilizados no RS, podem-se citar os herbicidas atrazina, clorimuron etílico e metsulfuron-metil, objetos de estudo da pesquisa por serem utilizados no entorno do Campus I da UPF.

A atrazina (Figura 1) é um herbicida triazínico de fórmula C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>Cl. A substância é classificada como herbicida sistêmico, seletivo e utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas de folhas largas, principalmente nas culturas de milho, cana-de-açúcar e soja (CABRERA *et al.*, 2008).

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



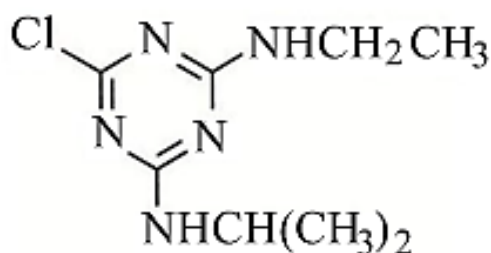
11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

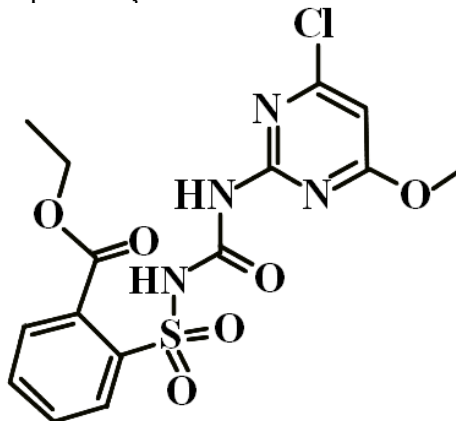
Figura 1 – Representação estrutural da atrazina.



Sua solubilidade em água é de 33 mg L<sup>-1</sup>, é um composto polar, fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico (JAVARONI, et al., 1999); possui baixa biodegradabilidade, alto potencial de escoamento, elevada persistência em solos, hidrólise lenta, baixa pressão de vapor, e adsorção moderada em matéria orgânica e argila, é relativamente persistente no ambiente, sendo seguidamente encontrados em fontes de água potável, águas superficiais e subterrâneas, por estas características, se tornou um pesticida de grande interesse ambiental (DOMBEK, et al., 2008). Possui uma toxicidade moderada para peixes e é altamente tóxica aos invertebrados aquáticos. É um herbicida persistente com uma meia vida no solo e na água de 41 e 55 dias, respectivamente (PÉREZ, et al.).

Com o surgimento de novos compostos para aplicação como agrotóxicos, o clorimuron etílico, cuja fórmula estrutural está representada na Figura 2, em combinação com o glifosato (BRESSANIN, et al., 2014), começou a ser utilizado no combate a determinados biótipos de buva (*Coryza bonariensis*), que se tornaram resistentes à aplicação isolada de glifosato.

Figura 2 – Representação estrutural do clorimuron etílico.



O clorimuron etílico é um herbicida Classe III (medianamente tóxico), do grupo químico sulfoniluréia, é utilizado no controle de pós-emergência em culturas como soja, muito cultivada no RS (UMBUZEIRO, 2012; FERMENT, et al., 2010). Possui baixo potencial de transporte associado a sedimento, porém, quando dissolvido em água, passa a adquirir médio potencial de transporte. Sua concentração máxima permitida em água potável é de 120 µg L<sup>-1</sup> (PESSOA, et al., 2007).

O metsulfuron-metil é outro pesticida do grupo das sulfonilureias, sendo aplicado pré e pós-emergência, principalmente nas culturas de arroz, aveia, trigo e pastagens (ANVISA, 2018), sendo descrito como um composto sólido cristalino, solúvel em água e pouco solúvel em solventes orgânicos (LARINI, 1999). Sua concentração máxima permitida em água potável é de 60 µg L<sup>-1</sup> (RS, 2017). A sua representação estrutural se encontra na Figura 3.

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



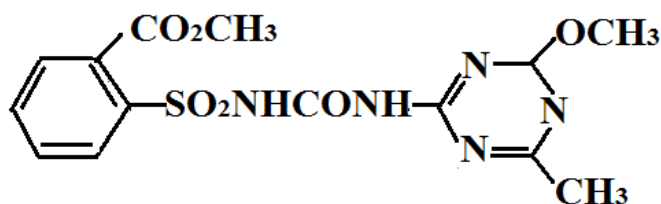
11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

Figura 3 – Representação estrutural do metsulfuron-metílico.



As águas superficiais e subterrâneas da região de Passo Fundo fazem parte da Bacia Hidrográfica do Alto Jacuí. Esta Bacia situa-se na porção centro-norte do estado, entre as coordenadas geográficas 28°08' a 29°55' de latitude Sul e 52°15' a 53°50' de longitude Oeste. Abrange as províncias geomorfológicas do Planalto Meridional e Depressão Central. Possui área de 12.985,44 km<sup>2</sup>, abrangendo, além de Passo Fundo, municípios como Carazinho, Cruz Alta, Sobradinho e Tupanciretã. Os principais usos da água se destinam a irrigação, dessedentação animal e consumo humano (SADS, 2017).

Cromatografia líquida (LC) é o método preferido para monitorizar os herbicidas polares e termicamente lábeis (SECCIA, et al., 2011). A maior condição da cromatografia líquida é a solubilidade das amostras na fase móvel e uma possível interação com a fase estacionária (CIOLA, 1998).

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC ou CLAE) é uma das principais técnicas utilizadas na análise de compostos não voláteis e/ou termicamente instáveis. Apesar de ser uma excelente técnica de separação, a HPLC necessita de uma técnica confirmatória quando a análise qualitativa (confirmação da identidade química) (LANÇAS, 2013).

Ainda Lanças (2013) descreve que dentre as várias opções existentes, a espectrometria de massas é a técnica que melhor fornece as informações estruturais necessárias; o acoplamento entre estas duas técnicas dá origem a uma ferramenta analítica versátil e de grande potencial na análise qualitativa e quantitativa: a LC-MS/MS (Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas).

O espectrômetro de massas produz partículas carregadas que provêm do íon pai e fragmentos iônicos da molécula original, e ele classifica esses íons de acordo com sua proporção massa/carga (m/z) (WILLARD, et al., 1988), podendo ser utilizado para elucidar a presença de quantidades pequenas da ordem de micro ou nanogramas por litro em amostras de água (CALDAS et al., 2011).

## 2. METODOLOGIA

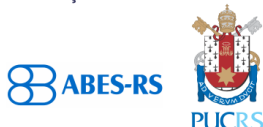
### 2.1. Caracterização do Campus I da UPF

O Campus I está localizado no bairro São José, com entrada pela BR 285, o Campus comporta cursos de graduação, especialização, mestrado e doutorado, além de diversos laboratórios, Biblioteca Central, Laboratório de Informática e as 12 Unidades que abrigam os 61 cursos de graduação oferecidos pela UPF. O Campus também conta com o UPF Parque, além de outros setores do desenvolvimento regional, oferecendo também ações de extensão e de aproximação com a comunidade.

### 2.2 Coleta e preparo das amostras

As amostras de água (potável e superficial) foram coletadas em 8 pontos distintos localizados no Campus I da Universidade de Passo Fundo (UPF), RS, Brasil. Os oito pontos de coleta estão destacados na Figura 4 e identificados na legenda.

Realização



Correalização

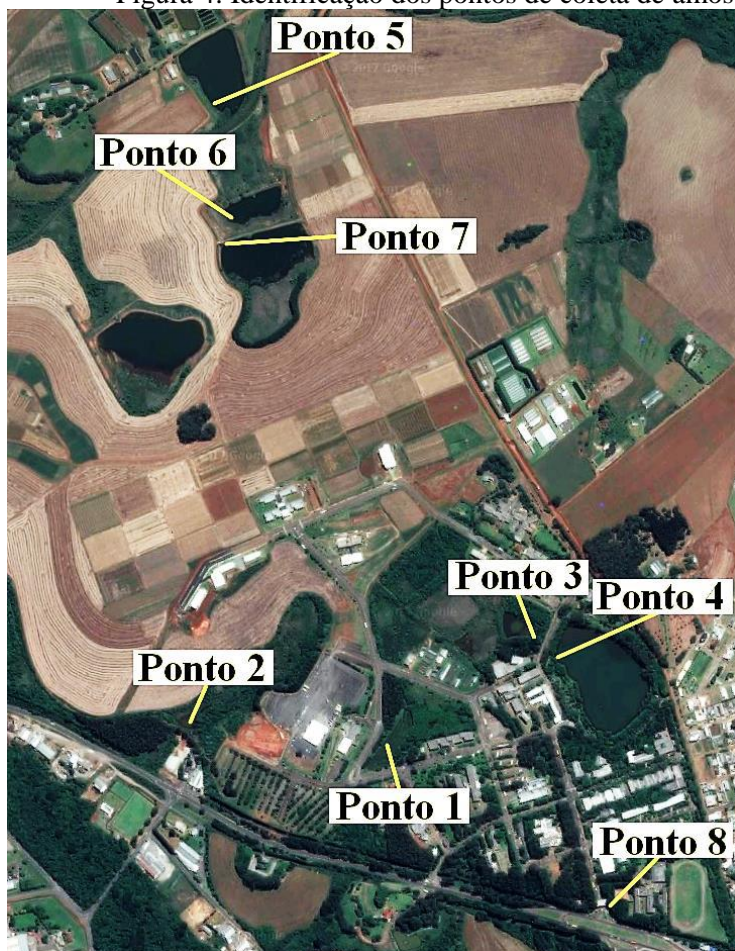


Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



Figura 4: Identificação dos pontos de coleta de amostras de água para análise.



- Ponto 1:** Lago do Cepa.  
**Ponto 2:** Lago do Centro de Eventos.  
**Ponto 3:** Lago da Farmácia.  
**Ponto 4:** Lago do Zoológico.  
**Ponto 5:** Lago da Piscicultura.  
**Ponto 6:** Lago do Cepagro I.  
**Ponto 7:** Lago do Cepagro II.  
**Ponto 8:** Potável – Pórtico de Entrada do Campus I da UPF.

(Fonte: Modificado de Google Earth®, 2017).

Em cada ponto foram medidos: o pH da água, a temperatura do ar e a temperatura da água no momento da coleta. Foram identificadas as coordenadas de cada ponto para futuro monitoramento desses pontos. As amostras foram acondicionadas em recipientes devidamente preparados e mantidos sob refrigeração até as análises no Laboratório de Cromatografia da UPF.

Para injeção no cromatógrafo, as amostras coletadas foram filtradas três vezes em membrana 0,45  $\mu\text{m}$  e uma vez em membrana 0,22  $\mu\text{m}$ . Após, transferidas para *vials* devidamente identificados. As análises foram realizadas em triplicata.

### 2.3. Padrões, materiais e amostras

Utilizaram-se os padrões de atrazina com pureza de 98,0%, *chlorimuron-ethyl* com 98,0% e metsulfuron-metil apresentando 99,3% de pureza, obtidos da Dr. Ehrenstorfer® (Augsbur, Alemanha).

Os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram: Filtros de nylon de 13 mm de diâmetro e 0,2  $\mu\text{m}$  de tamanho de poro (Vertical Chromatography, Tailândia); Frascos de vidro (*vial*), capacidade de 2,0 mL; ponteiras de polipropileno com capacidade de 200  $\mu\text{L}$  e 1 mL (Brand, Alemanha).

Os frascos de vidro para coleta das amostras de água – deixados de molho em solução de ácido nítrico 3%, sendo após lavados com água Milli Q®, álcool e acetona. Para medição do pH e



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

medição da temperatura da água das amostras coletadas utilizou-se pHmetro digital portátil, termômetro para medir temperatura ambiente e GPS para identificação das coordenadas dos pontos.

## 2.2. Condições do sistema LC-MS/MS

A técnica cromatográfica foi realizada em fase reversa utilizando coluna analítica XR-ODS III (150 x 2,0 mm x 2,2  $\mu\text{m}$ ), marca Shimadzu® com fase móvel de referência o pacote de método do fornecedor LC-MS/MS *Method Package*, constituída de fase móvel A: acetato de amônio (5 mmol L<sup>-1</sup>) e B: metanol (5 mmol L<sup>-1</sup>) de acetato de amônio. O gradiente utilizado da fase móvel foi como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Gradiente da fase móvel utilizado para a eluição dos compostos.

Tempo (min.)	% A	% B
1,70	40	60
3,00	50	50
4,00	5	95
10,00	40	60

Utilizou-se a vazão da fase móvel de 0,3 mL min<sup>-1</sup> e volume de injeção de 10  $\mu\text{L}$ . Fonte de ionização ESI, analisador de massas do tipo triplo quadrupolo, operando no modo MS/MS. O tempo da análise cromatográfica utilizado no procedimento foi de 10 min. com temperatura da coluna de 40 °C. Voltagem capilar: 4,5 kV; Temperatura de dessolvatação: 400 °C; Vazão do gás de dessolvatação (N<sub>2</sub>): 600 L h<sup>-1</sup>; Vazão do gás de dessolvatação (N<sub>2</sub>): 600 L h<sup>-1</sup>; Temperatura de dessolvatação: 400 °C; Vazão do spray: 80 L h<sup>-1</sup>; Vazão do gás colisão (argônio): 0,10 mL min<sup>-1</sup>; Temperatura da fonte: 150 °C. A espectrometria de massas em série foi utilizada para a operação do equipamento, no modo de varredura SRM (*Selected Reaction Monitoring*) e ionização por eletronebulização no modo positivo.

## 2.3. Preparo das soluções analíticas

Prepararam-se inicialmente, as soluções analíticas na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> dos princípios ativos em solvente acetonitrila. Foi medida a massa dos reagentes sólidos, considerando seu grau de pureza. As soluções foram preparadas em balão volumétrico e foram agitadas em vórtex por 1 min. para completa dissolução. A partir das soluções de concentração 1000 mg L<sup>-1</sup>, preparou-se 50 mL de uma solução de trabalho na concentração 5 mg L<sup>-1</sup> contendo os 3 analitos de interesse. Esta solução foi utilizada para o estudo da linearidade do método e para os ensaios de fortificação.

A partir do sistema de concentração de 5,0 mg L<sup>-1</sup>, foram preparadas as soluções de trabalho nas concentrações de 10, 25, 50, 100, 150, 200 e 250  $\mu\text{g L}^{-1}$  em solvente metanol e no extrato da matriz avaliada (água grau 3).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização das amostras

O controle do meio é importante para assegurar que não haja alterações nas atividades dos analitos e para diminuir os efeitos de interferentes. Métodos como controle da temperatura da amostra e controle de pH das soluções da amostra são utilizados para este propósito (WILLARD, *et al.*, 1988). Assim, foi registrada a temperatura ambiente e pH e temperatura da água no local no momento da coleta. Esses valores estão representados na Tabela 2.

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375

Tabela 2: Relação das amostras conforme suas coordenadas e condições no momento da coleta.

Amostras	Coordenadas	pH	Temperatura (°C)	
			Ar	Água
1	S 28°13'54,2" W52°23'11,2"	6,6	12	14,8
2	S 28°13'52,0" W 52°23'27,3"	6,1	13	14,1
3	S 28°13'44,8" W52°22'57,6"	6,7	12	14,7
4	S 28°13'43,7" W52°22'53,2"	5,9	14	15,1
5	S 28°12'58,0" W52°23'28,4"	6,9	14	16,0
6	S 28°13'13,6" W52°23'24,4"	7,2	15	15,8
7	S 28°13'11,6" W52°23'24,1"	5,6	14	15,2
8	S 28°14'06,6" W52°22'49,0"	6,4	13	16,1

Conforme a Tabela 2, não perceberam-se variações significativas dos valores de pH e das temperaturas das amostras.

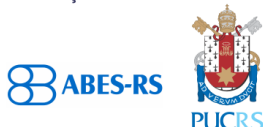
### 3.2 Condições cromatográficas empregadas para análise LC-MS/MS

A Tabela 3 apresenta os agrotóxicos analisados por LC-MS/MS, utilizando o modo de ionização ESI (+) e modo de aquisição SRM. A tabela também mostra os tempos de retenção (tR), íons precursores, íons produto e energias de colisão das transições monitoradas. Neste estudo foram selecionadas duas transições características para cada composto, sendo a transição mais intensa (mais estável) utilizada para a quantificação dos compostos e a segunda transição mais intensa para a confirmação da identidade dos mesmos.

Tabela 3: Padrão dos herbicidas estudados com o tempo de retenção (tR), íons precursores, íons produto e energia de colisão das transições monitoradas.

Princípio ativo	tR (min)	Transição de Quantificação			Transição de confirmação		
		Íon Precursor	Íon Produto	Energia (eV)	Íon Precursor	Íon Produto	Energia (eV)
Atrazina	7,39	216,1	174,1	17	216,1	96,1	25
Clorimurrometil	5,93	415,1	186,0	20	415,1	83,1	15
Metsulfurometil	1,25	382,1	167,1	16	382,1	141,1	15

Realização



Correalização



Informações:

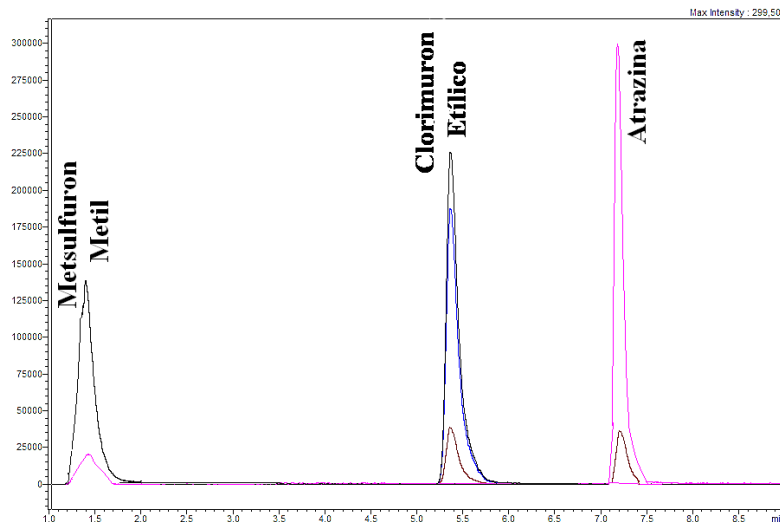
qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375





A Figura 5 apresenta o cromatograma obtido por LC-MS/MS da solução analítica preparada no solvente (acetato de etila) contendo os princípios ativos estudados na concentração de 250  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Figura 5: Cromatograma do padrão dos princípios ativos na concentração 250  $\mu\text{g L}^{-1}$ .



### 3.3. Estudo da linearidade

A faixa de trabalho estudada foi determinada através das injeções em triplicata das soluções analíticas preparadas em metanol e no extrato da matriz (água), nas concentrações 10, 25, 50, 100, 150, 200 e 250  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

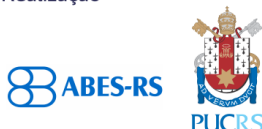
Foi avaliada a distribuição dos dados pelo teste de normalidade através da estatística de Anderson-Darlin, a avaliação da homocedasticidade pelos resultados do teste de Cochran e o teste de independência dos resíduos realizado de acordo com Durbin & Watson. A Tabela 4 apresenta os resultados do estudo da linearidade, a faixa linear e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) (PORTAL ACTION, 2017).

Tabela 4: Resultados do estudo da linearidade.

Pesticida	Teste de Normalidade	Teste de Cochran	Teste de Independência	Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$R^2$
Atrazina	0,200227	0,5129	0,076834	5 a 250	0,9941
Clorimuron-etil	0,05	0,3469	0,0506	10 a 250	0,9952
Metsulfurom-metil	0,0783	0,0773	0,0834	10 a 250	0,9933

As premissas de que os resíduos da regressão seguem a distribuição normal, são homocedásticos e independentes foram confirmadas garantindo uma aplicação segura da curva analítica para quantificação dos analitos. A avaliação da premissa de que os resíduos da regressão devem seguir a distribuição normal foi confirmada pelo teste de Anderson-Darlin com os valores de 0,200227, 0,05 e 0,0783. O teste rejeita a hipótese de normalidade quando os valores de  $p < 0,05$  (RAZALI & WAH, 2011).

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



A avaliação da presença de valores discrepantes na curva analítica foi realizada através do teste de Cochran utilizando oito pontos da curva, onde foi verificada a homocedasticidade dos níveis de concentração. O valor de referência para o teste é de 0,5157, considerando que foram utilizados oito pontos analisados em três repetições. Assim, os valores calculados de 0,5129, 0,3469 e 0,0773 são menores que o valor tabelado de 0,5157, apresentando, assim, uma homogeneidade de variância (ISO 5725-3:1994(2001); AOAC, 2005). O teste de Durbin-Watson mostrou a independência dos resíduos da regressão, ou seja, não há correlação entre os resíduos ( $p > 0,05$ ) (SOUZA & JUNQUEIRA, 2005).

As equações das curvas foram estimadas pelo método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO) e utilizadas para o cálculo da concentração dos analitos.

### 3.4. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os valores de limites de detecção e quantificação são de grande importância para a análise de pesticidas em amostras de água para se determinar os menores valores que podem ser determinados e quantificados para os instrumentos e métodos analisados. Assim, os limites de detecção e quantificação tanto para o instrumento quanto para o método estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Limites de detecção e quantificação dos instrumentos utilizados e do método (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

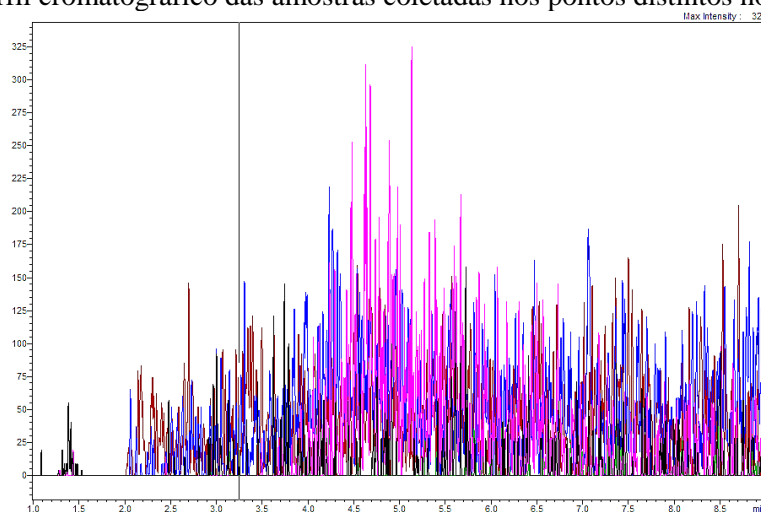
Pesticida	Instrumento		Método	
	LD <sub>i</sub>	LQ <sub>i</sub>	LD <sub>m</sub>	LQ <sub>m</sub>
Atrazina	0,45	1,5	1,5	5,0
Clorimuron-etil	0,6	2,0	1,5	5,0
Metsulfurom-metil	0,9	3,2	1,5	5,0

Os valores de LD e LQ do método são adequados para a quantificação dos princípios atrazina, clorimuron etílico e metsulfuron-metil, tendo em vista que as concentrações máximas permitidas em água potável são de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $120 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $60 \mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente.

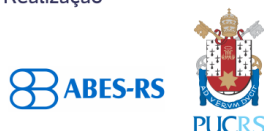
### 3.5. Determinação nas amostras de água coletadas

As amostras de cada ponto de coleta foram filtradas e injetadas em triplicata. O cromatograma obtido das amostras de água injetadas no LC-MS/MS apresentou um perfil, conforme Figura 6.

Figura 6: Perfil cromatográfico das amostras coletadas nos pontos distintos no Campus I da UPF.



Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375

Pode-se verificar, através do cromatograma da Figura 6, que nas amostras analisadas não há presença dos pesticidas atrazina, clorimuron etílico e metsulfuron-metil, tendo em vista que não se verificou a presença do pico nos pontos referentes ao tempo de retenção de cada princípio ativo estudado. O que se identifica no cromatograma é o ruído do equipamento devido a sua sensibilidade.

Assim, é possível inferir que não há contaminação das amostras de águas coletadas pelos princípios ativos estudados atrazina, clorimuron etílico e metsulfuron-metil.

#### 4. CONCLUSÕES

O estudo da determinação dos pesticidas atrazina, clorimuron etílico e metsulfuron-metil nas amostras de água superficial e subterrânea (potável) do Campus I da Universidade de Passo Fundo teve resultados satisfatórios, onde não encontrou-se contaminação dos princípios ativos nos pontos avaliados, apesar do uso destes pesticidas na região.

O método estudado se mostrou útil e preciso para a obtenção dos resultados, levando em conta a eficiência e versatilidade do uso da técnica de LC-MS/MS para detecção de compostos como os pesticidas utilizados como foco da pesquisa.

Assim, é interessante a proposição de um estudo de outros princípios que também são utilizados na região para analisar a possibilidade de contaminação da água por outros diferentes compostos levando em conta a importância que a qualidade da água tem para o meio ambiente e para as pessoas que consomem.

#### 5. REFERÊNCIAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, índice monográfico. 2018. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/M26%2B%2BMetsulfurom.pdf/46cf6954-369b-45c6-a2fa-631084a51a9a>>. Acesso em: 02 de maio 2018.

AOAC – **Official Methods of Analysis of AOAC International**, 20th edition, Apêndice D, 2016.

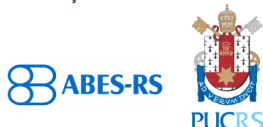
BRASIL, Portaria Nº. 2914 de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: <[http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria\\_MS\\_2914-11.pdf](http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_2914-11.pdf)>. Acesso em: 21 de maio de 2017.

BRESSANIN, F. N.; NETO, N. J.; MARTINS, J. F.; MARTINS, J. V. F.; ALVES, P. L. C. A. Controle de biótipos resistentes de *Conyza bonariensis* com glyphosate + clorimuron-etílico em função do estágio de desenvolvimento. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 13, p. 68-72, 2014.

CABRERA, L. D. C.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 1982-1986, 06/05/2018. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2008/vol31n8/11-AR07457.pdf>>. Acesso em: 05 de maio de 2018.

CALDAS, Sergiane Souza et al. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de díodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v34n9/v34n9a21.pdf>> Acesso em: 29 de dez. 2017.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

CIOLA, R. **Fundamentos da Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1998.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 357**, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. 2005 . Acesso em: 23 de maio de 2017.

DOMBEK, T.; DAVIS, D.; STINE, J.; KLARUP, D. Degradation of terbutylazine (2-chloro-4-ethylamino-6-terbutylamino-1,3,5- triazine), deisopropyl atrazine (2-amino-4-chloro-6-ethylamino-1,3,5-triazine), and chlorinated dimethoxy triazine (2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine) by zero valent iron and electrochemical reduction. **Environ. Pollut.** 129 (2004) 267–275. Disponível em: <[doi:10.1016/j.envpol.2003.10.008](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.10.008)>. Acesso em 06 de maio de 2018.

FEE. Fundação de Economia e Estatística. **Características da agropecuária do RS**. Disponível em: <<http://www.fee.rs.gov.br/sinteseilustrada/caracteristicas-da-agropecuaria-do-rs/>>. Acesso 02 de maio 2018.

FERMENT, G.; ZANONI, M.; NODARI, R.O. **Estudo de caso: Sojas convencionais e transgênicas no planalto do Rio Grande do Sul. 2010**. Disponível em: <[http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user\\_arquivos\\_64/pageflip-4204229-576-lt\\_Estudo\\_de\\_Caso\\_Sojas\\_-1927085.pdf](http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user_arquivos_64/pageflip-4204229-576-lt_Estudo_de_Caso_Sojas_-1927085.pdf)>. Acesso em: 10 de jun. 2017.

FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição o processo de atualização da legislação brasileira, **Eng. Sanit. e Ambient.** 14 (2009) 69–78. Disponível em: <[doi:10.1590/S1413-41522009000100008](https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000100008)>. Acesso em 06 de maio de 2018.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, relatório de comercialização de agrotóxicos. 2017. Disponível em: <[http://ibama.gov.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=594&Itemid=546](http://ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594&Itemid=546)>. Acesso em: 02 de maio de 2018.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Disponível em: <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao\\_Agricola/Levantamento\\_Sistematico\\_da\\_Producao\\_Agricola\\_\[mensal\]/Fasciculo/lspa\\_201704.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201704.pdf)>. Acesso em: 02 de maio de 2018.

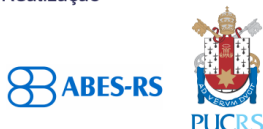
ISO 5725-3:1994(2001). Accuracy (trueness and precision) of Measurement Methods and Results - Part 3: Intermediate Measures of Precision of a Standard Measurement Method.

JAVARONI, R. D. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Quim. Nova.* 22 (1999), 58–64. Disponível em: <[doi:10.1590/S0100-40421999000100012](https://doi.org/10.1590/S0100-40421999000100012)>. Acesso em 06 de maio de 2018.

LANÇAS, F.M. A cromatografia líquida moderna e a espectrometria de massas: Finalmente “compatíveis”? II. A escolha do analisador de massas, **Sci. Chromatogr.** 5 (2013) 27–46. Disponível em: <[doi:10.4322/sc.2013.005](https://doi.org/10.4322/sc.2013.005)>. Acesso em: 06 de maio de 2018.

LARINI, L. **Toxicologia dos Praguicidas**. Editora Manole Ltda. São Paulo SP. p. 9, 1999.

Realização



Correalização



Informações:

[qualidadeambiental.org.br](http://qualidadeambiental.org.br)  
[abes-rs@abes-rs.org.br](mailto:abes-rs@abes-rs.org.br)  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

PÉREZ, M. H.; PEÑUELA, G.; MALDONADO, M. I.; MALATO, O.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; OLLER, I.; GERNAK, W.; MALATO, S. Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, n. 3, p. 272-281, 06/05/2018 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633730500411X>>. Acesso em: 06 de maio de 2018.

PESSOA, M. C. P. Y.; SCRAMIN, S.; CHAIM, A.; FERRACINI, V. L. Avaliação do Potencial de Transporte de Agrotóxicos usados no Brasil por Modelos Screening e Planilha Eletrônica. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, Embrapa**. 2007. Disponível em: <[http://www.cnpma.embrapa.br/download/boletim\\_44.pdf](http://www.cnpma.embrapa.br/download/boletim_44.pdf)>. Acesso em: 23 de maio de 2017.

Portal Action. Manual Action Stat. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/manual-action-stat>>. Acesso em: 12 de jun. de 2017.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas: São Paulo, 2007.

RAZALI, N. M.; WAH, Y. B. Power comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Anderson-Darling tests. **Journal of Multivariate Analysis**, v. 2 p. 23-33, 2011.

RIBEIRO, M. L.; Lourencetti, C.; Pereira, S. Y.; De Marchi, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: Avaliação preliminar, **Quim. Nova**. 30 (2007) 688-694. Disponível em: <[doi:10.1590/S0100-40422007000300031](https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300031)>. Acesso em: 06 de maio de 2018.

RS, Estado do Rio Grande do Sul. Secretaria de Estado da Saúde. Portaria RS/SES Nº. 320 de 24 de abril de 2014. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=269539>>. 2014. Acesso em: 14 de maio de 2017.

SADS. Secretaria do Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Bacia Hidrográfica do Alto Jacuí. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/acia-hidrografica-do-alto-jacui>>. Acesso em: 04 de jun. 2017.

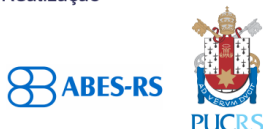
SCOLARI, D. Produção agrícola mundial: **o potencial do Brasil, Embrapa Roraima**. (2005)1-42. Disponível em: <[http://www.abifina.org.br/arquivos/abf\\_publicacoes/producao\\_agricola\\_mundial.pdf](http://www.abifina.org.br/arquivos/abf_publicacoes/producao_agricola_mundial.pdf)>. Acesso 02 de maio de 2018.

SECCIA S.; ALBRIZIO S.; FIDENTE P.; MONTESANO D. Development and validation of a solid-phase extraction method coupled to high-performance liquid chromatography with ultraviolet-diode array detection for the determination of sulfonylurea herbicide residues in bovine milk samples, **J. Chromatogr. A**. 1218 (2011) 1253-1259. Disponível em: <[doi:10.1016/j.chroma.2011.01.006](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.01.006)>. Acesso em: 06 de maio de 2018.

SOUZA, S. V. C.; JUNQUEIRA, R. G. A procedure to assess linearity by ordinary least squares Method. **Analytica Chimica Acta**, v. 552, p. 25-35, 2005.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L.C.; de Andréa, M.M. **Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004.

Realização



Correalização



Informações:

[qualidadeambiental.org.br](http://qualidadeambiental.org.br)  
[abes-rs@abes-rs.org.br](mailto:abes-rs@abes-rs.org.br)  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

UMBUZEIRO, G. A. **Guia de Potabilidade para Substâncias Químicas**. 2012. Disponível em: <[http://www.abes-sp.org.br/arquivos/ctsp/guia\\_potabilidade.pdf](http://www.abes-sp.org.br/arquivos/ctsp/guia_potabilidade.pdf)>. Acesso em: 23 de maio de 2017.

UPF. Informações gerais. Histórico da UPF. Disponível em: <[www.upf.br](http://www.upf.br)>. Acesso em: 06 de maio de 2018.

VEIGA, M. M.; Silva, D. M.; Veiga, L. B. E.; Faria, M. V. D. C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil, **Caderno de Saúde Pública**. v. 22 , p. 2391–2399, 2006.

WILLARD H.H., *et al.* **Instrumental methods of analysis**. 7 ed. Wadsworth: California, 1988.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações**. 1. ed. São Carlos: RiMa, 2006. 478 p.

Realização

 ABES-RS



Correalização



Informações:

[qualidadeambiental.org.br](http://qualidadeambiental.org.br)  
[abes-rs@abes-rs.org.br](mailto:abes-rs@abes-rs.org.br)  
(51) 3212.1375