

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA
RAMO TECNOLOGIAS DE PROTECÇÃO AMBIENTAL



Contaminação Ambiental por Pesticidas: Análise Metodológica

Rita Alexandra Pinto Ribeiro

Outubro de 2010

Orientador: Professora Doutora Ermelinda Manuela Pinto de Jesus Garrido

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade colectiva por toda a humanidade.”

Marie Curie (Prémio Nobel da química em 1911)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Instituto Superior de Engenharia do Porto, especialmente ao Departamento de Engenharia Química.

Gostaria, também, de agradecer a todas as pessoas que directa ou indirectamente contribuíram para a realização desta dissertação de mestrado, em especial à minha orientadora a Prof. Dra. Manuela Garrido, sem a qual esta tese não teria sido possível, e ao meu co-orientador Prof. Dr. Jorge Garrido.

A todos os meus colegas de trabalho pela força dada ao longo de toda a elaboração da tese.

Aos meus Pais pela confiança que sempre depositaram em mim e pelo exemplo constante de luta pelos nossos ideais. À minha irmã pela paciência e amizade.

À Vera, à Diana e à Raquel, pela amizade e confiança. À família Lopes, ao Sr. Joaquim e à Rosa que sempre me acolheram como um membro da família e que sempre souberam apoiar todos os meus passos com carinho e amizade.

Resumo

Este trabalho teve como objectivo pesquisar os pesticidas que são mais usados em Portugal, os métodos de análise mais frequentemente utilizados na determinação de pesticidas, a contaminação ambiental por pesticidas e como minimizar o impacto ambiental provocado pelo uso indiscriminado de pesticidas.

Os pesticidas usados variam de acordo com as diferentes características das regiões de Portugal e os grupos de pesticidas mais usados são: organofosforados, derivados de anilina, derivados triazinicos, tiocarbamatos, derivados do ácido fenoxiacético, derivados de acetamida, benzotiadiazole, derivados de ureia e azol. A determinação destes grupos é usualmente feita usando métodos cromatográficos, uma vez que estes métodos permitem a separação de misturas complexas.

A contaminação ambiental por pesticidas pode ser provocada por diversos factores, contudo esta contaminação pode ser minimizada se estes forem usados de forma racional e de um modo sustentável conforme o descrito na directiva 2009/128/CE de 21 de Outubro.

Palavras – chave: pesticidas, métodos analíticos, contaminação ambiental, impacto ambiental, uso sustentável.

Abstract

This study aimed to investigate the pesticides that are commonly used in Portugal, the analysis methods most often used in the determination of pesticides, environmental contamination by pesticides and to minimize the environmental impact caused by the indiscriminate use of pesticides.

The pesticides used vary with the different characteristics of the Portuguese regions and the main groups of pesticides commonly used in these regions include: organophosphates, derived from aniline, derivatives from triazine, thiocarbamate, phenoxyacetic acid derivatives, derivatives of acetamide, benzothiadiazole, urea derivatives and azole. A determination of these groups is usually done using chromatographic methods, since these methods allow separation of complex mixtures.

Environmental contamination by pesticides can be caused by several factors, but this contamination can be minimized if they are used rationally and in a sustainable manner as described in the Directive of 21 October 2009/128/CE.

Key - words: pesticides, analytical methods, environmental contamination, environmental impact, sustainable use.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice	iv
Índice de figuras	vi
Índice de tabelas	vii
Abreviaturas	viii
1. Introdução	1
1.1 Pesticidas	2
1.2 Classificação dos pesticidas.....	3
1.3 Risco toxicológico dos pesticidas	8
1.4 Condições legislativas	9
2. Pesticidas em Portugal	13
2.1 Os Pesticidas mais usados em Portugal.....	14
2.2 Pesticidas usados nas diferentes regiões de Portugal.....	15
3. Grupos de Pesticidas	16
3.1 Caracterização dos grupos de pesticidas mais usados em Portugal	17
3.2 Características dos grupos de pesticidas mais usados em Portugal.....	19
3.2.1 Grupo dos organofosforados	19
3.2.2 Grupo dos derivados de anilina	19
3.2.3 Grupo dos derivados triazínicos	21
3.2.4 Grupo dos tiocarbamatos	23
3.2.5 Grupo dos derivados do ácido fenoxiacético	23
3.2.6 Grupo dos derivados de acetamida	24
3.2.7 Grupo benzotriazolico.....	25
3.2.8 Grupo dos derivados de ureia.....	26

3.2.9 Grupo azol	27
4. Metodologias Analíticas	28
4.1 Métodos analíticos para a determinação dos pesticidas mais usados em Portugal.....	29
5.Redução do Impacto Ambiental	35
5.1 Contaminação ambiental por pesticidas	36
5.1.2 Contaminação da água.....	37
5.1.3 Contaminação do ar	38
6. Utilização Sustentável de Pesticidas	40
6.1 O uso sustentável de pesticidas	41
7. CONCLUSÃO	43
8. BIBLIOGRAFIA	45
ANEXOS	I
Anexo A – Produtos homologados e com venda autorizada em Portugal.....	II
Anexo B – Venda de pesticidas em Portugal.....	XI

Índice de figuras

Figura 1 – Classificação dos pesticidas por alvo de acção	3
Figura 2 – Alguns símbolos tóxicos usados na rotulagem de pesticidas	9
Figura 3 - Venda de pesticidas ao longo de 7 anos.....	14
Figura 4 - Volume de vendas de pesticidas no ano de 2007.	14
Figura 5 - Estrutura química do composto clorpirifos (a) e do dimetoato (b).....	19
Figura 6 - Estrutura química do composto propanil	20
Figura 7 - Estrutura química do composto metalaxil.....	21
Figura 8 - Estrutura química do composto metribuzina.....	21
Figura 9 - Estrutura química do composto atrazina (a) e da terbutilazina (b).....	22
Figura 10 - Estrutura química do composto amitrol	22
Figura 11 – Estrutura química do composto molinato	23
Figura 12 - Estrutura química dos compostos: 2,4 – D (a), MCPA (b) e triclopir (c).....	24
Figura 13 – Estrutura química do composto alacloro (a) e metolaclo (b)	25
Figura 14 - Estrutura química do composto cimoxanil.....	25
Figura 15 - Estrutura química do composto bentazona.....	26
Figura 16 - Estrutura química dos compostos: clortulurão (a), diurão (b) e linurão (c)	27
Figura 17 - Estrutura química do composto tebuconazol.....	27

Índice de tabelas

Tabela 1 – Características dos Fungicidas de acordo com a origem ou grupo de acção, via de penetração, actuação da praga e modo de acção	6
Tabela 2 - Características dos Insecticidas de acordo com a origem ou grupo de acção, via de penetração, actuação da praga e modo de acção	7
Tabela 3 – Características dos Herbicidas de acordo com a origem ou grupo de acção, via de penetração, actuação da praga e modo de acção	8
Tabela 4 - Fases de avaliação dos pesticidas	11
Tabela 5 - Substâncias activas a analisar em águas de consumo humano nas diferentes regiões de Portugal no ano de 2010	15
Tabela 6 - Classificação por grupos de pesticidas analisados em diferentes regiões de.....	17
Tabela 7 - Métodos analíticos usados na determinação dos grupos de pesticidas mais usados em Portugal, tipos de extracção, tipos de amostras, detectores usados e respectivos limites de detecção.....	31

Abreviaturas:

- AED – Detector de emissão atômica (do inglês atomic emission detector)
- AFID – Detector de ionização de chama alcalina (do inglês alkali flame ionisation)
- DAD – Detector de arranjo de díodos (do inglês diode array detector)
- ECD – Detector de captura de electrões (do inglês electron capture detector)
- FID – Detector de ionização de chama (do inglês flame ionization detector)
- GC – Cromatografia gasosa (do inglês gas chromatography)
- GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (do inglês gas chromatography – mass spectrometry)
- HPLC-MS - Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa (do inglês high performance liquid chromatography - mass spectrometry)
- HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês high performance liquid chromatography)
- LC – Cromatografia líquida (do inglês liquid chromatography)
- LC-MS – Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (do inglês liquid chromatography - mass spectrometry)
- LLE – Extração em fase líquida - líquida (do inglês liquid-liquid extraction)
- LPME – Micro-extração em fase líquida - líquida (do inglês liquid-phase microextraction)
- MS – Espectrometria de massa (do inglês mass spectrometry)
- MSD – Detector selectivo de massa (do inglês mass selective detector)
- NPD – Detector azoto-fósforo (do inglês nitrogen-phosphorus detector)
- SPE – Extração em fase sólida (do inglês solid-phase extraction)
- SPME – Micro-extração em fase sólida (do inglês solid-phase microextraction)
- UV – Detector ultravioleta -visível

INTRODUÇÃO

1.1 Pesticidas

Devido ao aumento populacional que se tem vindo a sentir é necessário usar recursos para que as culturas agrícolas não sejam afectadas por pragas e que cresçam com a maior brevidade possível. Assim sendo, são usadas substâncias como pesticidas e adubos para facilitar o rápido crescimento das plantações.

Os pesticidas são substâncias ou conjunto de substâncias activas que são usadas para prevenir, destruir ou controlar pestes, espécies indesejadas de animais ou plantas, susceptíveis de interferir com a produção, processamento, armazenamento, transporte ou comercialização de alimentos e outros produtos florestais ou rações de animais. [1] [2] [3]

O uso deste tipo de produtos tem vindo, de um modo geral, a aumentar visto que a população mundial tem vindo a crescer levando à necessidade de produção de mais alimento, e para que tal seja conseguido é conveniente a utilização de pesticidas e fertilizantes para um rápido desenvolvimento do alimento. A utilização racional de pesticidas apresenta vários benefícios, mas o seu uso abundante e irracional pode levar a graves impactos ambientais.

Os benefícios dos pesticidas são os seguintes [1]:

- Protecção de culturas, levando à diminuição/eliminação de ervas daninhas, de pragas e de organismos indesejáveis levando à obtenção de uma melhor cultura e à minimização de mão-de-obra;
- Produção de produtos de boa qualidade (produtos hortícolas e frutas) e comercialização dos mesmos a preços competitivos;
- Diminuição da procura de terrenos para a produção de alimentos, uma vez que quando a utilização de pesticidas é feita de um modo racional a produtividade poderá aumentar;
- Maior variedade de produção de produtos agrícolas a nível regional, levando à diminuição dos custos e da poluição ao nível dos transportes usados.

Os malefícios do uso dos pesticidas são mais expressivos a nível ambiental visto que:

- Contaminam o ar, água, solo e alimentos, já que os pesticidas podem sofrer arrastamento devido ao vento, à lixiviação ou ao escoamento superficial;

- Riscos para o Homem e animais domésticos quando expostos directa ou indirectamente aos pesticidas, causando efeitos adversos no sistema imunitário e endócrino dos seres vivos;
- Aparecimento de outras pragas devido aos danos exercidos sobre a fauna aquando da utilização de pesticidas;
- Perda da eficácia dos pesticidas, uma vez que os insectos e as ervas daninhas se tornam resistentes a estas substâncias;
- Acumulação de resíduos na cadeia alimentar, devido à substância activa e aos respectivos produtos de degradação e de reacção presentes nos produtos agrícolas após aplicação de pesticidas;
- Diminuição da biodiversidade

1.2 Classificação dos pesticidas

Os pesticidas podem ter dois tipos de classificação: química e por alvo de acção. Na figura 1 apresenta-se a classificação dos pesticidas por alvo de acção.

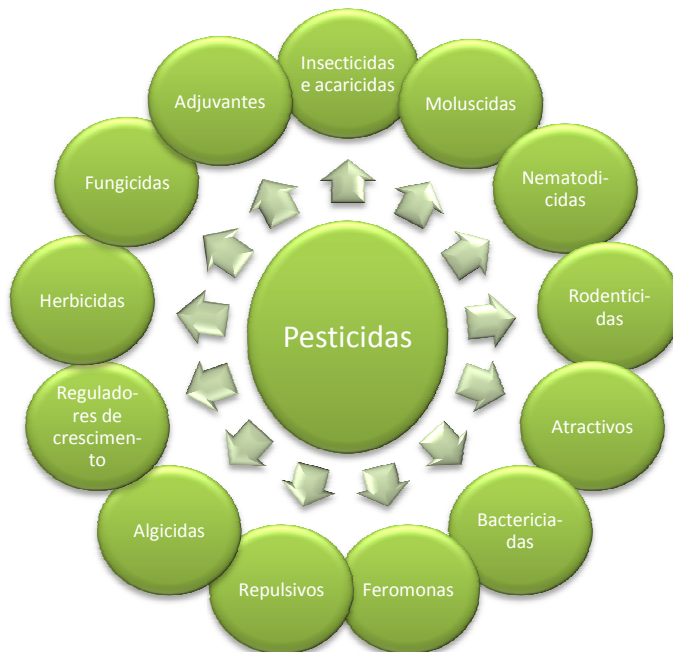


Figura 1 – Classificação dos pesticidas por alvo de acção (adaptado de [1] [2]).

Dentro da classificação por alvo de acção podemos encontrar os insecticidas, que são usados para combater pragas de insectos e de outros artrópodes; os acaricidas que ajudam a combater ácaros; os moluscidas, que se usam para combater caracóis e lesmas;

os nematicidas, que combatem nematóides principalmente os que se alimentam de raízes; no caso dos rodenticidas estes são usados para combater espécies roedoras; os algicidas têm por objectivo controlar as algas e os fungicidas combatem o aparecimento de fungos. Além deste tipo de pesticidas temos também os atractivos que atraem as pragas para uma espécie de armadilha; os bactericidas que ajudam ao combate de microrganismos nocivos; as feromonas que são produtos bioquímicos utilizados para interromper o comportamento de acasalamento de insectos; os repulsivos afastam as pragas de insectos (mosquitos) e aves; os herbicidas que combatem as ervas daninhas e outras plantas em sítios indesejáveis; reguladores de crescimento que são substâncias que alteram o crescimento da floração ou da taxa de reprodução das plantas e os adjuvantes que são substâncias adicionadas à calda proporcionando determinadas propriedades.

Dento do grupo dos herbicidas existem diversos modos de actuação. As substâncias activas pertencentes a este grupo podem ser usadas em pré-emergência e em pós-emergência. Quando os herbicidas são usados em pré-emergência significa que a sua actuação será no estágio mais inicial do crescimento das ervas daninhas, quando usados em pós-emergência significa que a sua actuação será após o crescimento da planta daninha. Os herbicidas de pós-emergência podem ainda ser classificados em sistémicos, sendo por tal absorvidos pela planta podendo-se mover nela; de contacto, onde actuam somente na parte da planta que contactou com o pesticida; selectivos, que são aqueles que actuam somente em plantas específicas e não selectivos, que são aqueles que actuam em qualquer planta que contacte com o herbicida.

Quanto à classificação química os pesticidas podem ser agrupados de acordo com os grupos funcionais que possuem. Entre os diversos grupos podemos encontrar os seguintes: [1] [2]

- Organoclorados;
- Organofosforados;
- Organossulfurados;
- Carbamatos;
- Formamidinas;
- Tiocianatos;
- Dinitrofenóis;
- Organoestânicos;
- Piretróides.

Os pesticidas têm diferentes formas de se agruparem tendo em conta parâmetros como: origem (se são de síntese ou não); posicionamento na superfície vegetal; actuação do patogénico e modo de acção, que se refere à actuação fisiológica e bioquímica dos insecticidas no metabolismo da praga. De modo a demonstrar os diferentes parâmetros evidenciam-se nas tabelas 1, 2 e 3 as características dos Fungicidas, Insecticidas e Herbicidas de acordo com a sua origem, via de penetração, actuação da praga e modo de acção.

Tabela 1 – Características dos Fungicidas de acordo com a origem ou grupo de acção, via de penetração, actuação da praga e modo de acção [1]:

<p>Origem ou grupo químico</p> <ul style="list-style-type: none">•Orgânicos.•Inorgânicos (arsénio, cobre e enxofre).
<p>Via de penetração</p> <ul style="list-style-type: none">•Superfície (aplicados na superfície das plantas, prevenindo / impedindo a germinação dos esporos evitando a contaminação das plantas pelos fungos).•Penetrantes (atravessam a epiderme. Têm uma acção translaminar e alguma difusão lateral).•Sistémicos (aplicados na superfície da planta e são translocados no sistema vascular, distribuindo-se pelos tecidos onde permanecem durante períodos variáveis e aí actuam sobre certos organismos).•Mesostémicos (actuam na superfície da planta, sendo absorvida pela camada cerosa, a que se segue um movimento de reposição por fase de vapor).
<p>Actuação da praga</p> <ul style="list-style-type: none">•Preventivos (impedem a germinação dos esporos e evitam a contaminação da planta pelo fungo).•Curativos (actuam após se ter dado a contaminação pelo fungo).•Erradicantes (destroem os esporos já formados e impedem a formação de novos esporos).
<p>Modo de acção</p> <ul style="list-style-type: none">•Membrana celular (perturbação da biossíntese do ergosterol, alteração da permeabilidade e composição da membrana e inibição da respiração).•Núcleo.•Respiração (inibição do transporte de electrões).•Indução de resistência das plantas (provoca a inibição da biossíntese da melanina).•Desconhecidos ou múltiplos (inibição da germinação dos esporos; alongamento das hifas do micélio; inibição da biossíntese dos ácidos nucleicos, inibição do alongamento do tubo germinativo das hifas, inibição da germinação e formação de apressórios, efeito antifosfato e defesas naturais).

Tabela 2 - Características dos Insecticidas de acordo com a origem ou grupo de acção, via de penetração, actuação da praga e modo de acção [1].

<p>Origem ou grupo químico</p> <ul style="list-style-type: none">•Orgânicos.•Inorgânicos (ácido cianídrico, fosforeto de alumínio, cianeto de cálcio, fosforeto de magnésio).
<p>Via de penetração</p> <ul style="list-style-type: none">•Ingestão (penetração no insecto através de alimento tratado por insecticidas).•Contacto (aplicado no exterior do insecto penetra através da cutícula e da traqueia).•Penetrantes(atravessam a cutícula do insecto).•Sistémicos (translocados no sistema vascular das plantas, acumulam-se em diversos órgãos).•Fumigantes (penetram no corpo do insecto através das aberturas do sistema respiratório).•Residual (após aplicação persistem nas superfícies vegetais, penetrando o insecto por zonas menos esclerotizadas como o tarso).
<p>Actuação da praga</p> <ul style="list-style-type: none">•Actuação no início da praga. Esta actuação pode ser pontual ou em cadeia.
<p>Modo de acção</p> <ul style="list-style-type: none">•Cutícula.•Sistema respiratório.•Hormonas que interferem no desenvolvimento do insecto.•Sistema nervoso.•Respiração.

Tabela 3 – Características dos Herbicidas de acordo com a origem ou grupo de acção, via de penetração, actuação da praga e modo de acção [1].

<p>▶ Origem ou grupo químico</p> <ul style="list-style-type: none"> • Inorgânicos (sulfato de ferro). • Orgânicos.
<p>▶ Via de penetração</p> <ul style="list-style-type: none"> • Contacto (aplicados sobre a superfície externa das plantas e afectam os tecidos que contactam). • Sistémicos (penetram a planta em vários locais e são translocados no floema e no xilema). • Residual (são aplicados no solo sendo absorvidos pelas plantas).
<p>▶ Actuação da praga</p> <ul style="list-style-type: none"> • Pré-sementeira (aplicado no solo antes da plantação). • Pós-sementeira (aplicado no solo ou nas plantas). • Pré-emergência (aplicado no solo antes do crescimento da planta). • Pós-emergência (aplicados directamente na planta após o seu crescimento).
<p>▶ Modo de acção</p> <ul style="list-style-type: none"> • Parede celular (com inibição da biossíntese da celulose e da calose). • Divisão celular (perturbação da metafase). • Desenvolvimento da célula. • Respiração (perturbação na formação de ATP). • Fotossíntese (bloqueio do transporte de electrões, desvio de electrões, transferência de oxigénio e produção de iões superóxido e peróxido e a biossíntese da clorofila). • Cloroplastos (perturbação na biossíntese dos carotenóides).

1.3 Risco toxicológico dos pesticidas

A toxicidade dos pesticidas pode ser medida tendo em conta os efeitos que estes poderão ter quando são ingeridos e inalados, quando estão em contacto com a pele e com os olhos. Estes também poderão manifestar a sua toxicidade a longo prazo, isto é, quando o ser vivo está exposto de uma forma continuada a determinados pesticidas, estes poderão ter efeitos mais graves podendo mesmo provocar cancro, anomalias genéticas, efeitos anómalos na reprodução e desenvolvimento de fetos e efeitos adversos no sistema nervoso.

De acordo com a caracterização toxicológica dos pesticidas torna-se necessário colocar essa informação no rótulo identificativo da substância e como tal são colocados alguns dos símbolos a seguir apresentados: [1]



Figura 2 – Alguns símbolos tóxicos usados na rotulagem de pesticidas

Nos rótulos dos Pesticidas deverão estar descritas as frases de segurança e de risco, de modo a assegurar um bom uso e manuseamento dos mesmos.

1.4 Condições legislativas

Devido ao facto de os pesticidas serem produtos que quando usados indevidamente e em quantidades excessivas poderão ser nocivos para o ser humano, para a saúde pública e para o ambiente é conveniente proceder à sua homologação de modo a ser possível actuar em conformidade quando algo de anómalo acontece após a sua utilização.

Para que essa homologação aconteça é necessário ter em conta os importadores e os fabricantes deste tipo de produtos, as empresas detentoras das autorizações de venda,

os distribuidores e revendedores e os utilizadores finais (agricultores, aplicadores simples, aplicadores profissionais e empresas de aplicação) [1] [4].

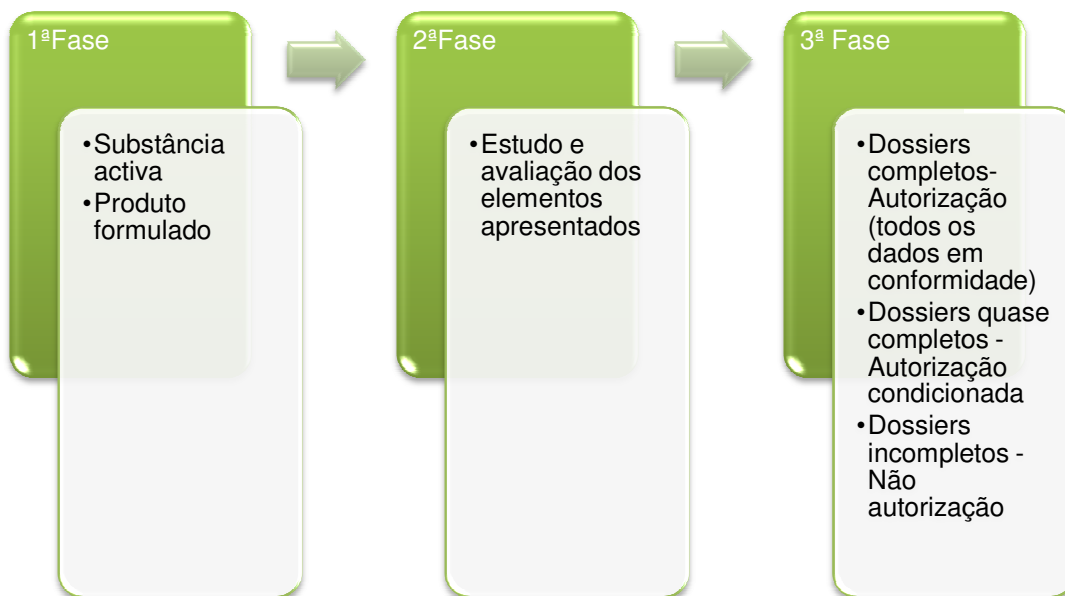
O Decreto Lei 173/05 de 21 de Outubro vem regular as actividades de distribuição, venda, prestação de serviços de aplicação de pesticidas e a sua aplicação pelos utilizadores finais. De modo a que este elemento jurídico funcione é necessário que haja [1]:

- Autorização específica para o exercício da actividade de distribuição e venda de pesticidas;
- Existência de um técnico responsável pelas actividades de distribuição, venda e prestação de serviços de aplicação destes produtos;
- Criação de empresas de aplicação terrestre;
- Requalificação de empresas de aplicação aérea;
- Identificação das orientações e disciplina dos actos de distribuição, venda e aplicação;
- Formação profissional de técnicos, agricultores, aplicadores e operadores.

Para que um pesticida tenha uma autorização de venda (AV) este é submetido a uma avaliação científica, de modo a que fique comprovado que se destina à finalidade prevista e que não apresenta riscos elevados para a saúde humana, animal e ambiental [4] [5].

Devido ao facto de este tipo de produtos serem sobretudo substâncias químicas é necessário avaliar os riscos que estes possuem ao nível dos aplicadores dos pesticidas, consumidores, ambiente, etc., por isso todos estes produtos necessitam de ter um rótulo informativo rigoroso. Para a elaboração destes rótulos é conveniente submeter o produto às três fases de avaliação consideradas na tabela 4.

Tabela 4 - Fases de avaliação dos pesticidas [1].



O principal constituinte dos pesticidas é a substância activa que até ser comercializado passa por várias etapas [1]:

- Síntese química;
- Screening – consiste na avaliação das potencialidades biológicas para diversos organismos em diferentes ensaios de laboratório;
- Ensaios de campo, estudos toxicológicos e metabólicos;
- Processos de fabrico;
- Estudos económicos;
- Patentes;
- Homologação.

O pedido de homologação é habitualmente precedido e acompanhado por variados estudos como [1] [4] [5]:

- Avaliação físico-química – identidade da substância activa, do produto formulado e de impurezas de fabrico ou decorrentes do armazenamento; propriedades físico-químicas das substâncias activas; métodos de análise e modos de armazenamento, acondicionamento e eliminação;
- Avaliação biológica – definição da dosagem e da concentração; assegurar a não ocorrência de fitotoxicidade, a inexistência de resistências e assegurar que a sua utilização não prejudica as culturas vizinhas;

- Classificação e precauções toxicológicas - propriedades toxicológicas e efeitos na saúde humana e animal;
- Comportamento e defesa do ambiente – estudo dos efeitos da sua utilização no ambiente e efeitos sobre as espécies não visadas;
- Intervalos de segurança e limite máximo de resíduo.

De acordo com a legislação vigente apresenta-se em anexo (anexo A) uma tabela informativa com alguns produtos homologados e com venda autorizada em Portugal. [6]

PESTICIDAS

EM

PORTUGAL

2.1 Os Pesticidas mais usados em Portugal

Segundo estudos efectuados pelo Instituto Nacional de Estatística o grupo de pesticidas mais utilizados em Portugal é o dos Fungicidas (figura 3 e 4). [7] [8]

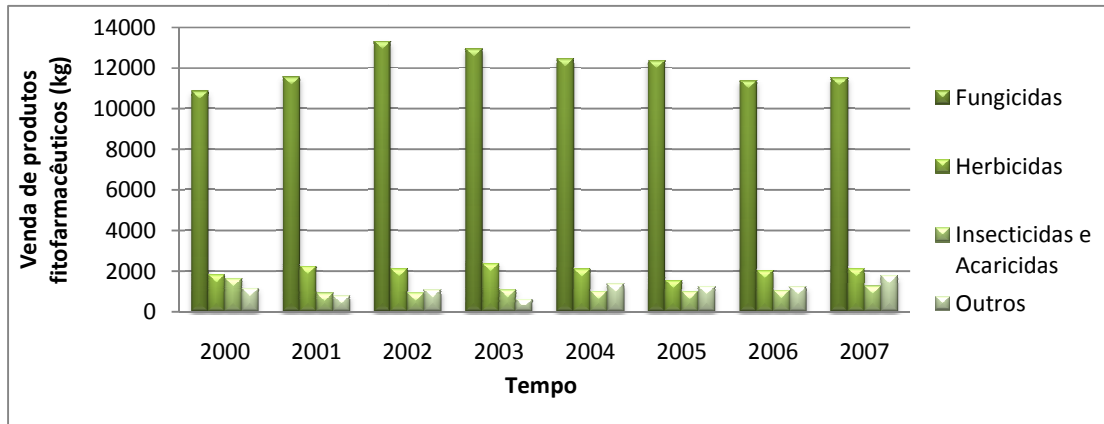


Figura 3 - Venda de pesticidas ao longo de 7 anos.

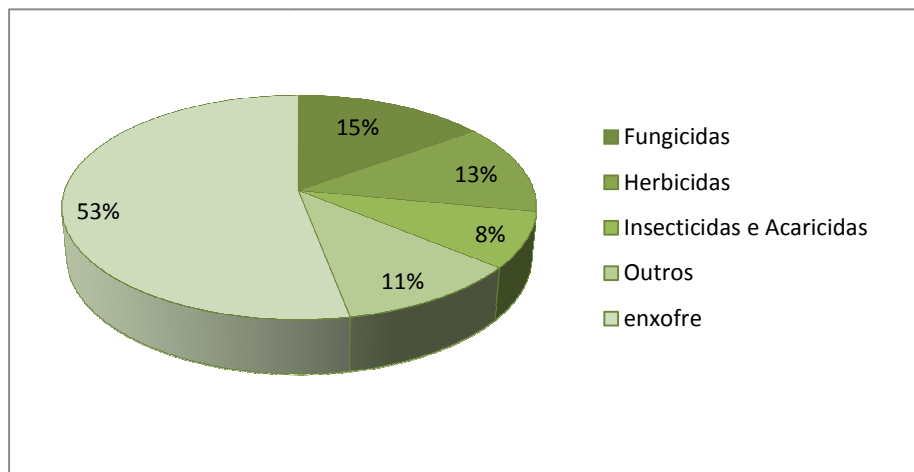


Figura 4 - Volume de vendas de pesticidas no ano de 2007.

Pela análise dos gráficos 1 e 2 pode-se afirmar que no ano de 2007 os fungicidas são os pesticidas mais usados em Portugal, visto que representam cerca de 69% do total das vendas. Já os herbicidas representam somente 13% das vendas sendo que têm evidenciado uma taxa média de crescimento de 2% face ao ano de 2000 e os Insecticidas / Acaricidas representam 7,6% das vendas totais tendo-se verificado um aumento de cerca de 20% face ao ano de 2006 (ver anexo B). [7] [8]

2.2 Pesticidas usados nas diferentes regiões de Portugal

Em relação ao uso de pesticidas nas diferentes regiões de Portugal não existem, até ao momento, disponíveis por parte do Ministério da Agricultura, quaisquer dados ou estudos neste sentido. No entanto, considerando o documento elaborado anualmente pelo Ministério da Agricultura, relativo à lista de substâncias activas de alguns pesticidas a analisar em água para consumo humano, é possível tirar algumas conclusões sobre a prevalência da utilização de pesticidas por região. Essas listas disponíveis, divididas por zonas, incluem as substâncias descritas na tabela 5 [9]:

Tabela 5 - Substâncias activas a analisar em águas de consumo humano nas diferentes regiões de Portugal no ano de 2010.

Região Norte	Região Centro	Região de Lisboa e Vale do Tejo	Região do Alentejo	Região do Algarve
<ul style="list-style-type: none"> •2,4 -D •Alacloro •Atrazina •Bentazona •Cimoxanil •Dimetoato •Diurão •Linurão •S-metolacloro •Terbutilazina 	<ul style="list-style-type: none"> •Alacloro •Atrazina •Bentazona •Cimoxanil •Clortolurão •Dimetoato •Diurão •Linurão •MCPA •Metalaxil •Metribuzina •Molinato •Propanil •S-metolacloro •Terbutilazina •Triclopir 	<ul style="list-style-type: none"> •2,4 - D •Alacloro •Amitrol •Atrazina •Bentazona •Cimoxanil •Dimetoato •Diurão •Linurão •MCPA •Metalaxil •Molinato •Propanil •S-metolacloro •Tebucozanol •Terbutilazina •Triclopir 	<ul style="list-style-type: none"> •Alacloro •Atrazina •Bentazona •Cimoxanil •Clorpirifos •Clortolurão •Dimetoato •Diurão •Linurão •MCPA •Metalaxil •Molinato •Propanil •S-metolacloro •Tebucozanol •Terbutilazina 	<ul style="list-style-type: none"> •Cimoxanil •Dimetoato •Diurão •Linurão •Terbutilazina

De acordo com esta informação podemos considerar que estas poderão ser as substâncias activas mais usadas nestas regiões e, como tal, deverão ser estas as que deverão ser sujeitas a maior controlo a nível ambiental.

GRUPOS DE PESTICIDAS

3.1 Caracterização dos grupos de pesticidas mais usados em Portugal

A tabela a seguir apresentada demonstra a classificação por grupo de pesticidas, tendo em conta as substâncias activas mais usadas nas diversas regiões de Portugal.

Tabela 6 - Classificação por grupos de pesticidas analisados em diferentes regiões de Portugal. [10] [11] [12] [13]

Grupo de pesticidas	Substância activa (nome comercial)	Substância activa (Nome químico)
Organofosforados	Clorpirifos	<i>O,O</i> -Diethyl <i>O</i> -(3,5,6-trichloro-2-pyridyl)phosphorothioate
	Dimetoato	<i>O,O</i> -Dimethyl - <i>S</i> -methylcarbamoylmethyl phosphorodithioate
Derivados de anilina	Propanil	3',4'-Dichloropropananilide
	Metalaxil	Methyl <i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)- <i>N</i> -(methoxyacetyl)- <i>DL</i> -alaninate
Derivados triazínicos	Metribuzina	4-Amino-6- <i>tert</i> -butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one
	Atrazina	6-Chloro- <i>N</i> ² -ethyl- <i>N</i> ⁴ -isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
	Terbutilazina	<i>N</i> ² - <i>tert</i> -Butyl-6-chloro- <i>N</i> ⁴ -ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
	Amitrol	1 <i>H</i> -1,2,4-Triazol-3-ylamine
Tiocarbamatos	Molinato	<i>S</i> -Ethyl azepane-1-carbothioate
Derivados do ácido fenoxiacético	2,4 - D	(2,4-Dichlorophenoxy)acetic acid
	MCPA	(4-Chloro-2-methylphenoxy)acetic acid
	Triclopir	(3,5,6-Trichloro-2-pyridyloxy)acetic acid

Grupo de pesticidas	Substância activa (nome comercial)	Substância activa (Nome químico) ¹
Derivados de acetamida	Alacloro	2-Chloro-2',6'-diethyl- <i>N</i> -methoxymethacetanilide
	S-metolacloro	2-Chloro- <i>N</i> -(2-ethyl-6-methylphenyl)- <i>N</i> -(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide
	Cimoxanil	1-(2-Cyano-2-methoxyiminoscetyl)-3-ethylurea
Benzotiadiazole	Bentazona	3-Isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one-2,2-dioxide
Derivados de ureia	Diurão	3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
	Linurão	3-(3,4-Dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
	Clortolurão	3-(3-Chloro-4-methylphenyl)-1,1-dimethylurea
Azol	Tebuconazol	(<i>RS</i>)-1-(<i>p</i> -Chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol

As substâncias activas descritas na tabela 6 são maioritariamente os herbicidas, devido às suas variadas formas de uso, os fungicidas e por fim os insecticidas.

¹ Os nomes químicos das substâncias activas não foram traduzidos, sendo que se manteve o nome presente na bibliografia usada.

3.2 Características dos grupos de pesticidas mais usados em Portugal

3.2.1 Grupo dos organofosforados

Os grupos de pesticidas organofosforados caracterizam-se por possuírem na sua estrutura química compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico, do ácido tiosfosfórico ou do ácido ditiosfosfórico. [11] [13]

As substâncias activas pertencentes a esta família actuam geralmente por inibição da enzima acetilcolinesterase, que é responsável por catalisar a hidrólise do neurotransmissor da acetilcolina. Dentro deste grupo de pesticidas incluem-se o clorpirifos e o dimetoato, representados na figura 5.

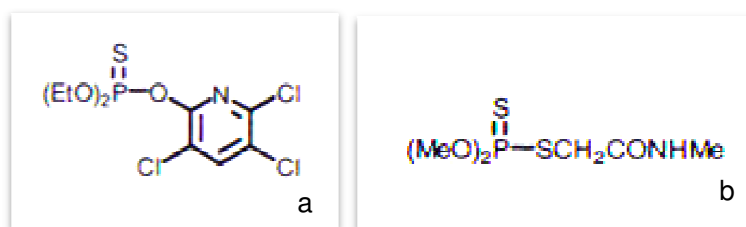


Figura 5 - Estrutura química do composto clorpirifos (a) e do dimetoato (b). [11]

O insecticida clorpirifos é usado para controlar várias espécies de insectos em várias culturas e plantas ornamentais e é também bastante usado no controlo de pragas domésticas. O dimetoato é frequentemente usado no controlo de insectos e ácaros. [11]

3.2.2 Grupo dos derivados de anilina

Os grupos de pesticidas dos derivados de anilina caracterizam-se por possuírem na sua estrutura química um grupo aromático ligado a um grupo amina. Este grupo divide-se em vários subgrupos entre os quais se encontram as anilidas, que são caracterizadas por possuírem um grupo acilo anilina e as acilalaninas.

O subgrupo das anilidas tem vindo a ser alvo de vários estudos devido ao facto dos principais metabolitos destes herbicidas (as anilinas) serem capazes de se ligar ao solo, tornando o processo de mineralização lento formando-se compostos azo e azoxi benzeno que têm um elevado nível tóxico e também devido ao facto da anilina induzir uma reacção com a hemoglobina dos mamíferos. [10]

As substâncias activas pertencentes ao subgrupo das anilidas actuam por via de inibição da fotossíntese. São quimicamente estáveis, mas estão sujeitos à fotodegradação e são rapidamente metabolizados em sistemas biológicos. [10]

Os compostos pertencentes ao subgrupo das acilalaninas são quimicamente estáveis e são facilmente biodegradados através de processos hidrolíticos. Estas substâncias activas interferem com a síntese proteica através da inibição de biossíntese do RNA ribossomal. [11]

No subgrupo das anilidas encontra-se o propanil, representado na figura 6, que é usado em plantações de arroz contaminadas com ervas daninhas.

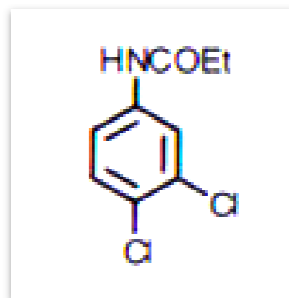


Figura 6 - Estrutura química do composto propanil. [10]

É um herbicida de contacto utilizado em pós-emergência devido ao facto do metabolismo das ervas daninhas ser bloqueado pela inibição da amidase e devido à severa fitotoxicidade que pode acontecer em plantas tratadas com insecticidas organofosforados. [10]

A substância activa metalaxil, representado na figura 7, é um fungicida pertencente ao subgrupo das acilalaninas e é usado no controlo de microrganismos patogénicos transportados pelo solo e por via aérea aquando da sua aplicação em várias culturas.

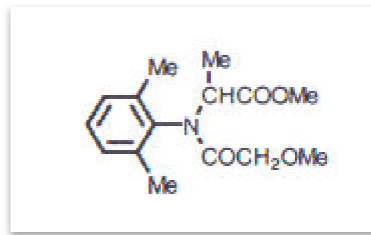


Figura 7 - Estrutura química do composto metalaxil. [11]

A substância activa metalaxil é um fungicida sistémico e tem uma acção protectora e curativa. [11]

3.2.3 Grupo dos derivados triazinicos

Os grupos de pesticidas dos derivados triazinicos caracterizam-se por possuírem uma estrutura cíclica constituída por três átomos de azoto. Neste grupo de pesticidas encontram-se diversos subgrupos como o 1,2,4-triazinonas, 1,3,5-triazina e o subgrupo triazol.

As substâncias activas pertencentes a este grupo actuam por inibição da fotossíntese.

Dentro deste grupo de pesticidas encontra-se a metribuzina, representada na figura 8, que é um composto usado em pré e pós-emergência no controlo de ervas daninhas em plantações de batata, tomates, açúcar, cereais e milho. [10] Este composto enquadra-se no subgrupo 1,2,4-triazinonas.

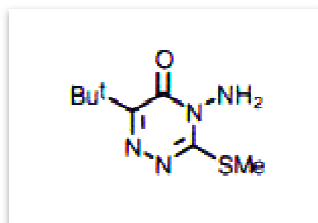


Figura 8 - Estrutura química do composto metribuzina [10]

Também neste grupo de pesticidas se incluem a atrazina e terbutilazina, representadas na figura 9, que são substâncias activas representativas do subgrupo 1,3,5-triazinas. [13] A atrazina é usada no controlo de ervas daninhas em plantações de milho, sorgo, espargos, vinho, cana-de-açúcar, banana, café, óleo de palma, prados e florestas. A terbutilazina é usada para o controlo de ervas daninhas em plantações de milho, vinho, café, batata e legumes. Ambos os compostos têm uma acção sistémica e residual e podem ser aplicados em pré e pós-emergência. [10]

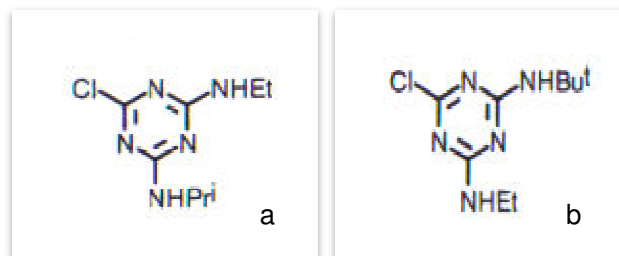


Figura 9 - Estrutura química do composto atrazina (a) e da terbutilazina (b). [10]

O subgrupo triazol é somente constituído pela substância activa amitrol, representado na figura 10, que é um herbicida usado no controlo de ervas daninhas em árvores de fruto, em vinhas, em oliveiras e plantações de cereais. [10]

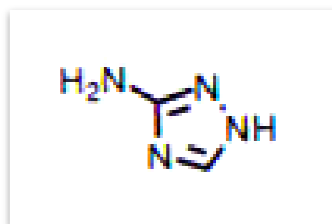


Figura 10 - Estrutura química do composto amitrol. [10]

3.2.4 Grupo dos tiocarbamatos

O grupo de pesticidas tiocarbamato contém na sua estrutura química enxofre e é um derivado do ácido tiocarbâmico.

As substâncias activas pertencentes a esta família actuam geralmente por inibição da síntese de lípidos. [10] Os compostos deste grupo são moderadamente lipofílicos e são voláteis, sendo que, por vezes, é necessário serem incorporados no solo de modo a diminuir as perdas por volatilização. [10]

O molinato, representado na figura 11, é um dos herbicidas pertencentes ao grupo tiocarbamato e é frequentemente usado no controlo de ervas daninhas em culturas de arroz. [10]

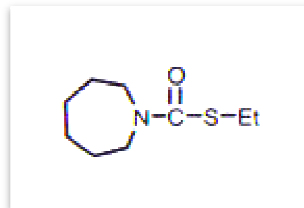


Figura 11 – Estrutura química do composto molinato. [10]

3.2.5 Grupo dos derivados do ácido fenoxiacético

O grupo de pesticidas derivados do ácido fenoxiacético caracteriza-se por possuir na sua estrutura química um grupo fenol ligado a um ácido carboxílico. Os compostos pertencentes a este grupo podem induzir respostas fisiológicas similares às hormonas endógenas vegetais, como as auxinas, e podem actuar como concorrentes ou adversários dos reguladores naturais do crescimento das plantas, causando uma infinita variedade de respostas levando, por vezes, a anormais crescimentos da planta [10].

As substâncias activas pertencentes a esta família imitam a hormona vegetal auxina. A nível molecular, os compostos fenoxi influenciam os níveis de RNA e DNA polimerase e as enzimas reguladoras do crescimento. [10]

As substâncias activas 2,4 – D, MCPA e triclopir, representadas na figura 12, são alguns dos herbicidas pertencentes a este grupo. O 2, 4 – D é usado principalmente para

controlar o crescimento de plantas daninhas em culturas de cereais; o MCPA é usado em pós-emergência no controlo de plantas daninhas numa vasta gama de plantações como: cereal, vinho, ervilhas e batatas; o triclopir é usado também em pós-emergência no controlo de ervas daninhas em culturas de pasto. [10]

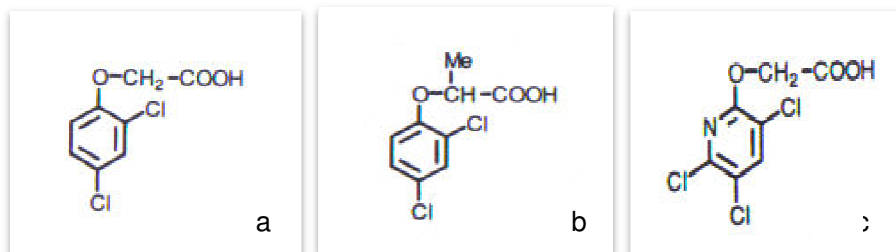


Figura 12 - Estrutura química dos compostos: 2,4 – D (a), MCPA (b) e triclopir (c). [10]

3.2.6 Grupo dos derivados de acetamida

Os grupos de pesticidas pertencentes aos derivados de acetamidas caracterizam-se por possuírem na sua estrutura um grupo amida ligada ao ácido acético. Dentro deste grupo, encontram-se os subgrupos cloroacetamidas e as cianoacetamidas.

As substâncias activas pertencentes ao subgrupo das cloroacetamidas têm como modo de acção a inibição da síntese proteica através da inibição da activação de aminoácidos. [10] Já as substâncias activas pertencentes ao subgrupo das cianoacetamidas têm vários modos de actuação que incluem, inibição da síntese de ácidos nucleicos, respiração micelial, permeabilidade da membrana e redução da esporulação. [10]

O alacloro e o metolacloro, representado na figura 13, pertencem ao subgrupo das cloroacetamidas. O alacloro é um herbicida sistémico selectivo usado em pré-emergência no controlo de ervas daninhas em culturas de milho, ervilhas e amendoim. O metolacloro é usado em pré-emergência no controlo de ervas daninhas em plantações de milho, soja, amendoim, cana-de-açúcar, algodão, batata, hortaliças e em madeiras ornamentais. [10]

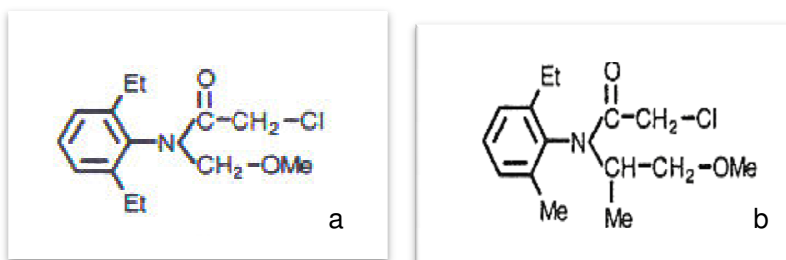


Figura 13 – Estrutura química do composto alacloro (a) e metolacloro (b). [10]

Também neste grupo de pesticidas se encontra o cimoxanil, representado na figura 14, que pertence ao subgrupo cianoacetamidas. É um fungicida foliar usado no controlo curativo e preventivo de algumas espécies patogénicas em plantações de uva, batatas, tomates, lúpulo e tabaco. [11] A substância activa cimoxanil é rapidamente degradada quando exposta a soluções neutras a alcalinas e é metabolizada extensivamente em solos, animais e plantas. O cimoxanil sofre uma série de reacções hidrolíticas e é metabolizado em forma de produtos naturais como a glicina. [11]

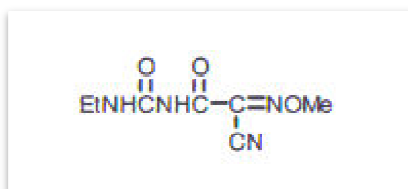


Figura 14 - Estrutura química do composto cimoxanil. [11]

3.2.7 Grupo benzotiadiazole

O grupo de pesticidas derivados de benzotiadiazole caracteriza-se por possuir na sua estrutura um grupo aromático ligado a um ciclohexano onde três átomos de carbono são substituídos por dois átomos de azoto e por um átomo de enxofre. [12]

As substâncias activas pertencentes a este grupo actuam por inibição da fotossíntese. [12]

Dentro deste grupo de pesticida encontra-se a bentazona, representada na figura 15, que é um produto químico sintético usado como herbicida selectivo. É um herbicida usado principalmente no Inverno e na Primavera em plantações de cereais e legumes. Este

composto é moderadamente persistente no ambiente, sendo rapidamente degradado pela luz solar, pelos micróbios e pelo contacto com o ar. [12]

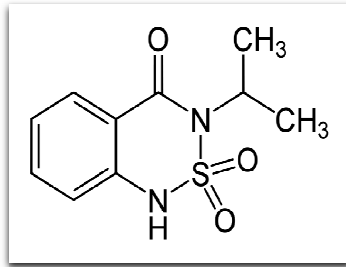


Figura 15 - Estrutura química do composto bentazona. [12]

3.2.8 Grupo dos derivados de ureia

O grupo de pesticidas dos derivados de ureia caracteriza-se por possuir na sua estrutura química um grupo ureia.

As substâncias activas pertencentes a esta família actuam geralmente por inibição do transporte de electrões que acontece no fotossistema II, processo em que a molécula de água é oxidada a oxigénio e onde os electrões gerados permitem a redução da plastoquinona. Os compostos deste grupo são sólidos com pontos de fusão moderadamente elevados e não são de fácil hidrolização, nem sofrem fotodegradação para soluções aquosas com valores de pH entre 3 e 9, o que reflecte a estabilidade deste grupo. [10]

Neste grupo encontram-se as substâncias activas clortolurão, o diurão e o linurão, conforme as estruturas representadas na figura 16. O clortolurão é usado no solo no controlo de ervas daninhas em plantações de cereais no Inverno. O diurão é usado no controlo de musgos e ervas daninhas em plantações de citrinos, árvores de fruto, algodão, culturas de açúcar, banana, abacaxi, cereais, milho e oliveiras. O linurão é usado em pré e pós-emergência no controlo de plantas daninhas em culturas de cenoura, salsa, aipo, cebola, alho, cereais, milho, amendoim, girassol, cana-de-açúcar, ervilhas, banana, café, chã, mandioca, algodão, linho e especiarias. [10]

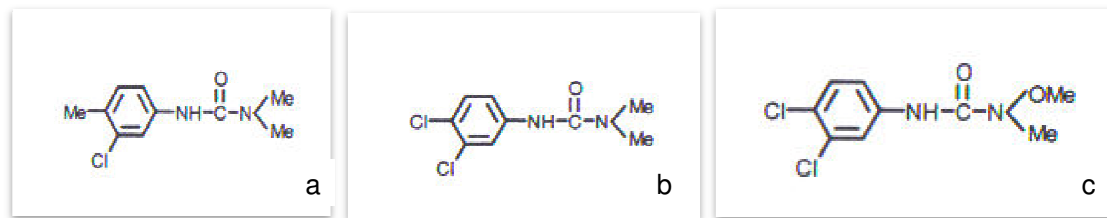


Figura 16 - Estrutura química dos compostos: clortulurão (a), diurão (b) e linurão (c). [10]

3.2.9 Grupo azol

O grupo de pesticidas azol caracteriza-se por possuir na sua estrutura química um composto aromático semelhante ao 1,3 – ciclopentadieno, onde três átomos de carbono são substituídos por três átomos de azoto. [11]

As substâncias activas pertencentes a este grupo actuam usualmente na inibição da biossíntese da ergosterol, afectando o desenvolvimento do tubo germinativo dos esporos e o crescimento do micélio. São fungicidas sistémicos, e como tal, têm uma enorme capacidade de penetração em sementes e/ou plantas e são substâncias termicamente estáveis. [11]

Neste grupo inclui-se o pesticida tebuconazol, representado na figura 15, que é usado no tratamento de sementes e é eficaz contra a sujidade e doenças diversas existentes nas variadas culturas de cereais. Quando este fungicida é usado como um spray há um controlo de inúmeros microrganismos patogénicos presentes em várias culturas como: ferrugem, *Rhymcosporum secalis*, *Septoria* spp., *Phyrenophora* spp., *Fusarium* spp. em plantações de cereais, *Mycosphaerella* spp. em plantações de bananas, *Puccinia* spp. e *Sclerotium rolsii* em plantações de amendoim. [11]

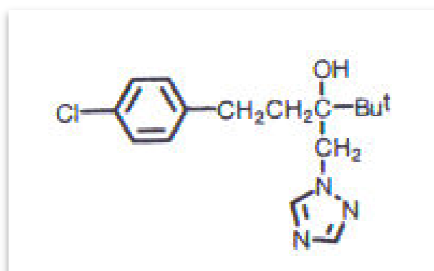


Figura 17 - Estrutura química do composto tebuconazol

METODOLOGIAS ANALÍTICAS

4.1 Métodos analíticos para a determinação dos pesticidas mais usados em Portugal

Ao longo de vários anos, muitos têm sido os métodos analíticos estudados e desenvolvidos tendo em vista a determinação dos pesticidas no meio ambiente. [14]

Os métodos cromatográficos compreendem um grupo de metodologias que permitem a separação de diversos componentes de misturas complexas e por conseguinte, estes são os métodos mais usados na determinação de pesticidas. [15]

Dentro dos métodos cromatográficos mais vulgarmente utilizados para a análise de pesticidas incluem-se:

- Cromatografia Gasosa (GC) – a fase móvel é um gás inerte e a fase estacionária pode ser um líquido (cromatografia gás – líquido) ou um sólido (cromatografia gás – sólido), a coluna pode ser de empacotamento ou capilar aberta de sílica fundida.
- Cromatografia Líquida (LC) – a fase móvel é um líquido de baixa viscosidade e a fase estacionária pode ser um adsorvente sólido, um sólido iónico ou um sólido poroso.

Os detectores mais comumente usados na determinação de pesticidas são: o detector de arranjo de díodos (DAD), detector de emissão atómica (AED), detector de ionização de chama alcalina (AFID), detector de captura de electrões (ECD), detector de ionização de chama (FID), detector selectivo de massa (MSD), Detector azoto – fósforo (NPD) e o detector ultravioleta – visível (UV). A grande utilização destes detectores deve-se em parte à sua grande sensibilidade, permitindo assim detectar com maior facilidade compostos que poderão estar em pequenas concentrações.

As análises que habitualmente são efectuadas aos pesticidas incidem sobre as amostras provenientes do solo e da água. Essas amostras muitas vezes têm que ser preparadas sofrendo por vezes processos de extracção: extracção em fase líquida - líquida (LLE), extracção em fase sólida (SPE), micro-extracção em fase sólida (SPME) e micro-extracção em fase líquida - líquida (LPME). [16] A extracção em fase líquida – líquida consiste na transferência de massa na qual uma solução líquida entra em contacto com um líquido imiscível, esta mistura origina o extracto (solução rica em solvente contendo soluto que se pretende extrair) e o refinado (solução de alimentação residual contendo uma menor

quantidade de soluto). A extração em fase sólida permite a automatização das análises e o acoplamento com técnicas cromatográficas, utilizando pequenas quantidades de solvente para eluir os analitos do sorvente. Já a micro-extração em fase líquida - líquida baseia-se em duas etapas básicas: a absorção e a dessorção dos compostos numa fibra de sílica fundida recoberta com material polimérico. Na micro extração em fase líquida - líquida é usada uma micro - gota de um solvente orgânico em suspensão numa micro - seringa e é mergulhada numa matriz aquosa, os analitos presentes na amostra são extraídos para essa micro - gota que é aspirada para dentro da seringa e o extracto é analisado.

Na tabela 7, apresenta-se de forma resumida uma lista de metodologias analíticas usadas para a identificação e quantificação dos pesticidas anteriormente mencionados em amostras de água. É conveniente referir que na pesquisa efectuada não foi encontrado qualquer tipo de método de análise para os metabolitos dos pesticidas, o que é de lamentar visto que estes podem ser mais perigosos do que o próprio pesticida.

Tabela 7 - Métodos analíticos usados na determinação dos grupos de pesticidas mais usados em Portugal, tipos de extracção, tipos de amostras, detectores usados e respectivos limites de detecção.

Substância Activa	Amostra	Modo de Extracção	Método analítico	Detector	Limite de detecção
Grupo Organofosforados					
Dimetoato	• Água de consumo	• SPE	• HPLC	• UV	• 0,31 ppb [17]
	• Água subterrânea	• LLE	• LC-MS	• -----	• 0,01 ppb [18]
Clorpirifos	• Águas superficiais	• LLE	• GC	• ECD	• 0,005 ppb [19]
	• Águas superficiais	• SPE	• GC-MS	• -----	• 1 µg/kg [19]
Grupo dos derivados das Anilinas					
Propanil	• Águas superficiais	• SPE	• HPLC	• UV	• 0,1 ppb [20]
	• Água do rio	• SPME	• GC	• ECD	• 0,1-5 ppb [21]
Metalaxil	• Água	• SPE	• GC	• NPD	• 1 – 10 ppb [22]
	• Água	• LPME	• GC-MS	• -----	• 1,0 ppb [23]
Grupo dos derivados Triazinicos					
Metribuzina	• Águas superficiais	• SPE	• GC-MS	• -----	• ----- [24]
	• Águas superficiais	• LLE	• GC	• NPD	• 0,15 ppb [25]
	• Águas subterrâneas	• SPE	• GC-MS	• -----	• ----- [24]
	• Água de consumo	• SPE	• HPLC	• UV	• 0,16 ppb [24]
	• Água do rio	• SPE	• GC	• AED	• 30-50 pg [24]

Substância Activa	Amostra	Modo de Extracção	Método analítico	Detector	Limite de detecção
Grupo dos derivados Triazinicos					
Atrazina	• Água	• LLE	• GC-MS	• -----	• 1 ppb [24]
	• Água do rio	• LLE	• GC	• NPD	• 2 ppb [24]
	• Água de estuário	• LLE	• HPLC	• UV	• 25 ppb [24]
	• Água de consumo	• LLE	• GC; HPLC	• NPD;UV	• ----- [24]
	• Águas superficiais	• LLE	• GC	• MSD	• ----- [24]
	• Água de consumo	• SPE	• GC; HPLC	• NPD; UV	• 3-5 ppt [24]
	• Água da torneira	• SPE	• GC	• AFID	• 15 pg/ml [24]
	• Água	• SPE	• GC-MS	• -----	• 0,05 ppb [24]
	• Águas do mar	• SPE	• GC-MS; GC	• -----; NPD	• 1 pg/ml [24]
	• Águas superficiais	• SPE	• GC-MS; HPLC	• -----; UV	• 1-20 ppb [24]
	• Águas subterrâneas	• SPE	• GC-MS; HPLC	• -----; UV	• 1-20 ppb [24]
	• Água do rio	• SPE	• GC	• AED	• 30-50 pg [24]
	• Água de lagos/chuva	• SPE	• GC-MS	• -----	• 0,05 ppb [24]
Terbutilazina	• Águas superficiais	• LLE	• GC	• MSD	• ----- [24]
	• Águas superficiais	• SPE	• HPLC; GC-MS	• UV, -----	• 1-20 ppb [24]
	• Água de consumo	• SPE	• HPLC	• UV	• 1 ppb [24]
	• Água do rio	• SPE	• GC	• AED	• 30-50 pg [24]
	• Água de lagos/chuva	• SPE	• GC-MS	• -----	• 0,05 ppb [24]

Substância Activa	Amostra	Modo de Extração	Método analítico	Detector	Limite de detecção
Grupo dos derivados Triazinicos					
Amitrol	• Águas superficiais	• SPE	• HPLC-MS	• -----	• 0.025 ppb [26]
Grupo Tiocarbamato					
Molinato	• Águas subterrâneas • Águas superficiais • Água do mar	• SPME • SPME • SPME	• GC-MS • GC • GC	• ----- • NPD • FID	• 0,02–2000 ppb [27] • 0,02–2000 ppb [27] • 0,02–2000 ppb [27]
Grupo dos derivados do ácido fenoxicético					
2,4-D	• Água de consumo • Água	• SPE • SPE	• HPLC • GC-MS	• UV • -----	• 0,06 ppb [17] • 2 ppb [28]
MCPA	• Água • Água	• SPE • SPE	• GC-MS • LC-MS	• ----- • -----	• 3 ppb [28] • 40 ng/L [29]
Triclopir	• Água • Água	• ----- • -----	• GC-MS • GC	• ----- • ECD	• 0,1 ppb [30] • 0,05 ppm [31]
Grupo dos derivados de acetamidas					
Alacloro	• Águas subterrâneas • Águas superficiais	• SPME • SPME	• GC • HPLC; GC	• NPD • UV; FID ou ECD	• 0,01 – 46 ppb [27] • 0,01 – 46 ppb [27]
S-metolacloro	• Águas subterrâneas • Águas superficiais	• SPME • SPME	• GC • GC	• NPD • FID	• 0,002–1000 ppb [27] • 0,002–1000 ppb [27]

Substância Activa	Amostra	Modo de Extracção	Método analítico	Detector	Limite de detecção
Grupo dos derivados de acetamidas					
Cimoxanil	• Água	• SPE	• HPLC	• UV	• 3 ppb [32]
	• Água	• SPE	• LC-MS	• -----	• 0,002 ppm [33]
Grupo Benzotiadiazole					
Bentazona	• Águas superficiais	• SPE	• GC	• ECD	• 0,02-0,05 ppb [32]
	• Águas superficiais	• SPE	• LC-MS	• -----	• 1 ppb [34]
Grupo dos derivados de Ureia					
Linurão	• Água	• SPE	• GC	• NPD	• 0,04 ppb [35]
	• Água	• LLE	• HPLC	• DAD	• 0,001 ppb [36]
	• Água	• LLE / SPE	• GC	• FID	• 0,002 ppb [37]
Diurão	• Água	• LLE	• HPLC	• DAD	• 0,007 ppb [36]
	• Água	• LLE / SPE	• GC	• FID	• 0,08 ppb [37]
Clortulurão	• Águas superficiais	• SPME	• GC-MS	• -----	• 0,5 – 1 ppb [27]
	• Água	• LLE / SPE	• GC	• NPD	• 0,1 pg [37]
Grupo Azol					
Tebuconazol	• Água	• LLE	• GC	• NPD	• 0,05 ppm [38]
	• Águas subterrâneas	• SPE	• HPLC	• DAD	• 0,02 ppm [39]

REDUÇÃO
DO
IMPACTO AMBIENTAL

5.1 Contaminação ambiental por pesticidas

O uso irracional e abundante de pesticidas leva muitas vezes a efeitos adversos no meio ambiente como: contaminação de águas, solos, ar, animais e até o próprio ser humano. Essas contaminações ocorrem, frequentemente, devido a factores como [40]:

- Quantidades de pesticidas aplicadas - se aplicados em excesso não vão ser absorvidos pelas culturas a que se destinam e, como tal, ficam disponíveis para serem absorvidos por outros seres vivos;
- Método de aplicação do pesticida usado – se a aplicação for por via aérea, quantidades de pesticida são dispersas podendo atingir áreas indesejáveis;
- Época de colocação dos pesticidas;
- Clima - dias ventosos e chuvosos contribuem para o arraste e transporte de pesticidas;
- Local de colocação dos pesticidas - proximidade a aquíferos, inclinação dos terrenos, tipo de vegetação, quantidade de matéria orgânica no solo;
- Características dos pesticidas - solubilidade, adsorção e volatilidade.

Os factores referidos muitas vezes são preponderantes no tipo de contaminação provocada pelo uso indiscriminado de pesticidas, visto que o destino final dos pesticidas e dos seus produtos de degradação podem provocar a transformação bioquímica de espécies não visadas, assim como a adsorção e a lixiviação através do solo, podendo atingir as camadas freáticas, contaminando as águas subterrâneas; os pesticidas podem, também, sofrer evaporação e volatilização levando à contaminação do ar e pode ainda ocorrer escoamento superficial favorecido pela inclinação do terreno, podendo contaminar lagos e rios se estes estiverem próximos de linhas de água. [40]

Como foi anteriormente referido, uma má aplicação de pesticidas pode levar a efeitos adversos no meio ambiente e, como tal, é necessário avaliar o impacto ambiental que esse uso pode ter nos diversos meios. Ao analisar o impacto ambiental é necessário identificar o perigo do pesticida, avaliar esse perigo, gerir e avaliar o risco do seu uso para que o perigo de contaminação seja diminuto. Contudo para avaliar este impacto é fundamental conhecer [1]:

- A dinâmica de cada zona afectada – estudos das propriedades físicas, químicas e estudos sobre a distribuição e comportamento do pesticida em cada local afectado;

- Estimativa das concentrações ambientais previstas - estudo dos usos previstos para o pesticida, principais vias de contaminação, locais apropriados para a sua utilização.

5.1.1 Contaminação do solo

O uso de pesticidas no solo pretende-se que seja o mínimo possível de modo a que os macro e microrganismos não sejam afectados pelo seu uso. A fitotoxicidade dos pesticidas não se deve fazer sentir na cultura exposta ao pesticida nem às culturas vizinhas, e estes não deverão ser usados em excesso de modo a evitar a contaminação dos lençóis freáticos. Para que esta contaminação seja reduzida é necessário [1]:

- Escolher o material de aplicação conveniente;
- Preparar os volumes de calda adequados às áreas a tratar;
- Reduzir o escoamento da calda;
- Avaliar as condições atmosféricas, como a velocidade do vento e a humidade;
- Aplicar os pesticidas em horas de menos calor;
- Ter um bom local de armazenagem e manuseamento do pesticida.

5.1.2 Contaminação da água

A contínua e má utilização de pesticidas pode afectar quer as águas subterrâneas quer as águas superficiais, e tal não é conveniente visto que podemos estar a poluir a água que é destinada ao consumo humano e a contaminar todas as espécies aquáticas. [1]

A principal via de contaminação das águas subterrâneas são os solos através do arrastamento de resíduos indesejáveis. Para que a contaminação das águas subterrâneas tenha um impacto ambiental mais reduzido é conveniente tomar medidas como [1]:

- Respeitar as restrições impostas à utilização de pesticidas;
- Usar somente a dosagem recomendada para o tratamento da cultura em causa para pesticidas que sejam para aplicar directamente no solo.

Já no que respeita às águas superficiais o principal meio de contaminação são as práticas de cultivo, devendo por tal ser evitado o arrastamento e escoamento da calda, a

erosão e o arrastamento de solos e as limpezas dos equipamentos de pulverização, sendo que para isso deve-se preparar a calda num local distante de linhas de água, poços, furos e nascentes, evitar o arrastamento da calda e deixar uma zona tampão em locais próximos de linhas de água, poços, furos e nascentes. [1]

5.1.3 Contaminação do ar

A contaminação do ar deve-se, sobretudo, às técnicas de aplicação do pesticida usadas, especialmente quando são usadas técnicas que utilizam gotas de pequena dimensão, havendo por isso uma maior dispersão do pesticida. O nível de contaminante existente na atmosfera não pode ultrapassar os valores do limite de exposição dos operadores responsáveis pela aplicação do pesticida. [1]

5.2 Minimização dos impactos ambientais causados pela utilização de pesticidas

Muitos dos problemas causados pelo uso de pesticidas deve-se a uma má utilização destes, devido a actos irresponsáveis por parte dos utilizadores. De modo a minimizar os impactos causados pelo uso é necessário ter em conta os seguintes factores [41] [42]:

- Utilização de programas de gestão integrada de pragas – usar somente os pesticidas quando são efectivamente necessários e combinar o uso de pesticidas com outras técnicas de controlo de pragas;
- Ter em conta a geologia da área - ter noção da profundidade do lençol freático e a porosidade das camadas geológicas que se encontram entre a superfície do solo e as águas superficiais;
- Selecção cuidada dos pesticidas a usar - escolher pesticidas com menor poder de lixiviação em águas subterrâneas, ou em locais de escoamento para águas superficiais. Os pesticidas que são bastante solúveis, relativamente estáveis e de difícil adsorção no solo são os mais prováveis de sofrerem o processo de lixiviação;
- Ter em conta as informações contidas no rótulo do pesticida – o rótulo do recipiente contém informações cruciais sobre a taxa de pesticida a aplicar para a cultura em causa, o tempo e o modo de colocação do pesticida;

- Os aparelhos usados para a colocação de pesticidas devem ser devidamente calibrados, de modo a que não haja um défice ou um excesso do produto aplicado;
- Usar somente a quantidade necessária de substância activa pretendida para o tratamento da área em causa;
- A mangueira de onde o pesticida sai deverá estar acima do nível da água no tanque de pulverização, de modo a que não ocorra o retorno para a água de abastecimento. Como solução evidencia-se o uso de um dispositivo anti-refluxo quando a alimentação da água é feita directamente de um poço, lagoa ou riacho;
- Utilizar os pesticidas somente para os efeitos descritos no rótulo e de acordo com as instruções de utilização;
- Deixar zonas tampão em áreas sensíveis – zonas de habitação, habitats naturais, locais perto de rios, lagos, riachos devem ter uma zona em seu redor onde o pesticida não seja colocado;
- Não colocar o pesticida quando existir vento ou quando a temperatura é elevada pois estes dois factores favorecem a dispersão do pesticida para uma área fora da zona de aplicação.

UTILIZAÇÃO SUSTENTÁVEL DE PESTICIDAS

6.1 O uso sustentável de pesticidas

A utilização sustentável de pesticidas, está descrita na directiva 91/414/CEE que tem vindo a sofrer variadas alterações. Os principais objectivos do uso sustentável dos pesticidas mencionados nesta directiva são: [4] [5]

- Desenvolvimento de uma estratégia geral sobre o uso de pesticidas tendo em vista novos métodos de produção, para que o uso de pesticidas seja diminuto;
- Proibição da utilização dos pesticidas mais perigosos, tais como os pesticidas que poderão causar doenças ao nível reprodutivo, neurológico e cancerígeno;
- Planos de acção que permitam a redução dos riscos dos pesticidas para 25% no prazo de 5 anos e de 50% num prazo de 10 anos, a proibição ou uso muito restrito e condicionado de tratamentos aéreos, adopção de zonas tampão de pelo menos 10 metros sem aplicação de pesticidas e medidas de consciencialização dos aplicadores em relação aos riscos dos pesticidas e à necessária inspecção do material de aplicação;
- Criação de um sistema transparente de comunicação e controlo dos progressos efectuados no cumprimento dos objectivos da estratégia, incluindo o desenvolvimento de indicadores adequados.

Actualmente a directiva que se encontra em vigor é a directiva 2009/128/CE de 21 de Outubro de 2009 que estabelece um quadro de acção a nível comunitário para uma utilização sustentável de pesticidas, levando a uma redução dos riscos e efeitos da sua utilização na saúde humana e no ambiente. Esta directiva difere da directiva 91/414/CEE, uma vez que prevê a utilização da protecção integrada e da agricultura biológica incluindo meios alternativos que não sejam produtos químicos.

As linhas de acção desta directiva quadro são a formação, a venda de pesticidas, inspecção de equipamentos de aplicação em utilização, pulverização da área, informação e sensibilização do público, protecção do meio aquático e da água potável, uso de pesticidas em zonas específicas, manuseamento e armazenamento, gestão das embalagens e resíduos dos pesticidas. [43]

No que respeita ao tema da formação, neste momento já está implementada, de acordo com o decreto-lei 173/2005 de 21 de Outubro, a obrigatoriedade de formação para aplicadores nas explorações agrícolas ou florestais, nas empresas de aplicação terrestres

ou de aplicação de produtos em armazéns e meios de transporte de produtos agrícolas não transformados, formação na área da distribuição e comercialização de pesticidas e formação na área da redução do risco e dos impactos ambientais na aplicação de pesticidas. Já no caso da venda dos pesticidas, os locais de venda deste tipo de produtos devem ter pessoas devidamente qualificadas, de modo a que os utilizadores profissionais tenham uma informação sobre a utilização de pesticidas e sobre as instruções de segurança a nível de saúde humana e ambiental e os utilizadores não profissionais tenham informações gerais sobre as instruções de segurança, perigos de exposição aquando da utilização do produto e recomendações sobre o seu manuseamento, aplicação, armazenamento e eliminação das embalagens dos pesticidas. No que concerne à inspecção dos equipamentos, neste momento a inspecção é obrigatória para uso profissional e estas inspecções são periódicas e efectuadas por inspectores devidamente qualificados por centros de inspecção oficialmente reconhecidos. [43]

Outro ponto importante desta directiva diz respeito à redução da utilização de pesticidas ou dos riscos por eles causados em zonas específicas, e neste campo encontramos as zonas utilizadas abundantemente pela população, instalações de prestação de cuidados de saúde, estradas, caminhos-de-ferro e superfícies impermeáveis. Nesta directiva a pulverização aérea é proibida a não ser que: não existam outras alternativas de aplicação do pesticida, que os produtos a usar sejam explicitamente aprovados para aplicação aérea, a área a pulverizar não se situe perto de áreas residenciais e as aeronaves estejam equipadas com acessórios para reduzir a dispersão do pesticida. [43]

Todos estes modos de acção são complementados com o uso da agricultura biológica e da protecção integrada que tem como principal objectivo promover a protecção fitossanitária com baixa utilização de pesticidas. Para que isso seja possível é necessário disponibilizar informações e instrumentos de monitorização dos inimigos das culturas, serviços de aconselhamento e, para que tal aconteça, deverá ser garantida a aplicação voluntária dos princípios gerais da protecção integrada por todos os utilizadores profissionais e deverão ser estabelecidos os incentivos adequados para a aplicação desses princípios. [43]

Os factores referidos no ponto 5.2 associados a um uso sustentável de pesticidas permitem que os impactos ambientais causados pela utilização excessiva de pesticidas sejam diminuídos e permitam ter uma atitude mais responsável perante os utilizadores de pesticidas.

CONCLUSÃO

O uso de pesticidas tem vindo a aumentar consideravelmente devido ao crescimento populacional, que obriga a um aumento da produção agrícola de modo assegurar a sobrevivência de todos os seres vivos. Em Portugal o grupo de pesticidas mais usado é o grupo dos fungicidas que representam cerca de 69% das vendas de pesticidas, seguindo-se os herbicidas com 13% e os insecticidas e acaricidas com 7,6%.

Os grupos de pesticidas mais usados em Portugal são: organofosforados, derivados de anilina, derivados triazinicos, tiocarbamatos, derivados do ácido fenoxiacético, derivados de acetamida, benzotiadiazole, derivados de ureia e azol.

Para a determinação de pesticidas são usadas várias metodologias de análise, sendo que os métodos cromatográficos são os mais utilizados visto que estes permitem a separação de diversos componentes.

O uso indevido de pesticidas leva muitas vezes a efeitos adversos no meio ambiente. Esses efeitos podem ser provocados por factores como: quantidade de pesticida aplicada, método de aplicação do pesticida, época de colocação do pesticida, o clima, o local de aplicação e as características do pesticida. Para que estes impactos ambientais sejam minimizados aconselha-se a que: haja um programa de gestão integrada de pragas, selecção cuidadosa dos pesticidas a usar, ter em atenção a geologia da área, ter em atenção as informações contidas no rótulo do frasco do pesticida, os aparelhos de aplicação usados devem estar devidamente calibrados, a quantidade de pesticida usado deve ser estritamente a necessária, a mangueira de onde o pesticida sai deve estar acima do nível da água no tanque de pulverização, os pesticidas só deverão ser usados para os efeitos descritos no rótulo, deixar zonas tampão em áreas sensíveis e ter em atenção as condições climatéricas.

Estes factores associados a um uso sustentável de pesticidas descrito na directiva 2009/128/CE de 21 de Outubro fazem com que os impactos negativos provocados pelo seu uso sejam minimizados, tornando o meio ambiente mais sustentável.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Simões, JS, *Utilização de produtos fitofarmacêuticos na agricultura*, 1ª edição, SPI – Sociedade Portuguesa de Inovação, Porto, 2005.
- [2] Correia, M, *A problemática da utilização de pesticidas na perspectiva da química analítica*, ISEP, Porto, 2007.
- [3] Tomlin, CDS, *The pesticide manual: a world compendium*, 11ª edição, British crops edition council, Londres, 1997.
- [4] Amaro, P, *A política de redução dos riscos dos pesticidas em Portugal*, Projecto AGRO 545, ISA/Press, Lisboa, 2007, 176pp.
- [5] Amaro, P, *Pesticidas, saúde e ambiente e os tabus dos pesticidas em Portugal*, Lisboa, 2007, 31(2): 201-216.
- [6] AAVV, Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas, *Cancelamento de AVs e APVs*, DGADR, Lisboa, 2010.
- [7] AAVV, INE, *Estatísticas agrícolas 2008*, Instituto nacional de estatística, Lisboa, 2009, 113pp.
- [8] AAVV, INE, *Indicadores agro-ambientais 1989-2008*, Instituto nacional de estatística, Lisboa, 2009, 175pp.
- [9] AAVV, Ministério da agricultura, do desenvolvimento rural e das pescas, *Pesticidas a pesquisar em 2010 em águas para consumo humano*, DGADR, Lisboa, 2009.
- [10] Roberts, TR, Hutson, DH, *Metabolic pathways of agrochemicals – herbicides and plant growth regulators, Part one*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
- [11] Roberts, TR, Hutson, DH, *Metabolic pathways of agrochemicals – insecticides and fungicides, Part two*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
- [12] Roberts, TR, Hutson, DH, *Herbicides*, volume 6, John Wiley & Sons Ltd., Sittingbourne, 1987.
- [13] Tomlin, CDS, *The pesticide manual: a world compendium*, 12ª edição, British Crops Protection, Londres, 2001.
- [14] Biros, JF, *Pesticides identification: at residue level*; American Chemical Society, Washington, 1971.

- [15] Ohweiler, A, *Fundamentos de análise instrumental*, 1ª edição, Livros técnicos do Brasil, Rio de Janeiro, 1981, 490pp.
- [16] Gonçalves, MLSS, *Métodos instrumentais para análise de soluções*, 2ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1990, 789pp.
- [17] Nestorovska – Krsteska, A, Mirceska, M, Aaron, J, Zdravkovski, Z, *Determination of dimethoate, 2,4 – dichlorophenoxy acetic acid, mecoprop and linuron pesticides in environmental waters in republic of Macedonia by high performance liquid chromatography*; Macedonia journal of chemistry and chemical engineering, Macedonia, 2008, 27: 25-33.
- [18] Queiroz. SCN, Lazou, K, Sandra, P, Jardim, ICSF, *Determination of pesticides in water by liquid chromatography – (electrospray ionization) – mass spectrometry (LC-ESI-MS)*; R. ecotoxicologia e meio ambiente, Curitiba, 2004, 14: 53-60.
- [19] Rogers, MR, Clark, GJ, DiVincenzo, JP, *Analysis of chlorpyrifos by gas chromatography: methodology concerns*, *Electronic journal of environmental, agricultural and food chemistry*, Tennessee, 2006, 5:1509-1514.
- [20] Primel, EG, Zanella, R, Kurz, MHS, Gonçalves, FF, Martins, ML, Machado, SLO, Marchesan, E, *Risk assessment of surface water contamination by herbicide residues: monitoring of propanil degradation in irrigated rice field waters using HPLC-UV and confirmation by GC-MS*, Sociedade brasileira de química, Rio Grande, 2007, 18(3):585-589.
- [21] Costa, LLF, Sant'ana, E, Suchara, EA, Benato, VS, Carasek, E, *Determinação de herbicidas usados no cultivo de arroz irrigado na região sul do estado de Santa Catarina através de SPME – GC – ECD*, Departamento de química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008, 31(1): 79-83.
- [22] AAVV, *Methods for the determination of metalaxyl and CGA-82826 residues in soil / hydrosoil, water and filter paper*, Ciba Geigy Group - EPA, 1992, 10pp.
- [23] Shen, LG, Zhang, Z, *Determination of metalaxyl, triadimefon, pendimet in water using hollow fiber membrane liquid-phase microextraction combined with gas chromatography – mass spectrometry*, Journal of University of Science and Technology of Suzhou, China, 2008, 21.
- [24] Dean, J, Wade, G, Barnabas, I, *Determination of triazine herbicides in environmental samples*, Journal of Chromatography, Newcastle, 1996, 733: 295-335.

- [25] Beltran, J, López, FJ, Forcada, M, Hernández, F, *Microextraction procedures combined with large volume injection in capillary gas chromatography for the determination of pesticide residues in environmental aqueous samples*, Analytica Chimica Acta, Castellón, 1997,356: 125-133.
- [26] Bobeldijk, I, Broess, K, Sperksnijder, P, Leerdam, T, *Determination of the herbicide amitrole in water with pre-column derivatization, liquid chromatography and tandem mass spectrometry*, Journal of Chromatography, Netherlands, 2001, 938: 15-22.
- [27] Krutz, LJ, Senseman, SA, Sciumbato, AS, *Solid – phase microextraction for herbicide determination in environmental samples*, Journal of Chromatography, USA, 2003, 999: 103-121.
- [28] Pereiro, I, Irimia, R, Cano, E, Torrijos, R, *Optimisation of a gas chromatographic-mass spectrometric method for the determination of phenoxy acid herbicides in water samples as silyl derivatives*, Analytica Chimica Acta, Santiago de Compostela, 2004, 524: 249-256.
- [29] Pozo, O, Pitarch, E, Sancho, JV, Hernández, F, *Determination of the herbicide 4 – chloro – 2 methylphenoxyacetic acid and its main metabolite, 4 – chloro – 2 methylphenol in water and soil by liquid chromatography - electrospray tandem mass spectrometry*, Analytical chemistry experimental sciences department, University Jaume I, Castellón, Spain, 2001, 923: 75-85.
- [30] Mckellar, PL, Brown, WC, *Determination of triclopyr and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in water by gas chromatography*; DowElanco - EPA, Michigan, 1984, 18pp.
- [31] Olberding, EL, *Determination of residues triclopyr, 3,5,6-trichloro-2-pyridinol and 2-methoxy-3,5,6-trichloropyridine in water by capillary gas chromatography with mass selective detection*, DowElanco - EPA, Indiana, 1996, 40pp.
- [32] Nathan, EC, Hill, SJ, *Analytical method for the determination of cymoxanil in water using liquid chromatography*, E. I. DuPont de Nemours and Co. - EPA, 1996, 62pp.
- [33] Trubey, RK, DeLuke, PTJ, Sund, RW, McClory, JP, *A confirmatory method for the determination of cymoxanil residues in soil, water and potatoes using LC/MS*, E. I. Dupont de Nemours and Co. - EPA, 1996, 46pp.
- [30] Niessen, W. M. *Group-specific fragmentation of pesticides and related compounds in liquid chromatography-tandem mass spectrometry*, Journal of Chromatography, Netherland, 2009, 1217: 4061-4070.

[35] Berrada, H, Font, G, Moltó, *Indirect analysis of urea herbicides from environmental water using solid-phase microextraction*, Journal of Chromatography, Burjassot-Spain, 2000, 890: 303-312.

[36] Dommarco, R, Santilio, A, Fornarelli, L, Rubbiani, M, *Simultaneous quantitative determination of thirteen urea pesticides at sub-ppb on a Zorbax SB-C18 Column*, Journal of Chromatography, Rome, 1998, 825: 200-204.

[37] Berrada, H, Font, G, Moltó, J.C, *Determination of urea pesticide residues in vegetable, soil and water samples*, Taylor & Francis, London, 2003, 33: 19-41.

[38] Maasfeld, W, *Method for gas chromatography determination of residue of the fungicide Folicur (HWG 1608) in plant materials, soil and water*, Mobay Corp – EPA, Monheim, 1986, 26pp.

[39] Caldas, SS, Demoliner, A, Primel, EG, *Validation of a method using solid phase extraction and liquid chromatography for the determination of pesticide residues in groundwaters*, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2009, 20: 125-132.

[40] *Produtos fitofarmacêuticos no ambiente*, Janeiro 23, 2004. <http://www.confagri.pt/Ambiente/AreasTematicas/Pages/ResProdutosFitAmb.aspx> (acedido em 25 de Julho de 2010).

[41] Randall, C, Perry, S, *Forest Pest Management – a guide for commercial applicators category 2*, Michigan State University, Michigan, 2000, 112pp.

[42] Sinclair, CJ, Boxall, ABA; *Assessment of the environmental properties and effects of pesticide transformation products*, Cranfield Centre for EcoChemistry , United Kingdom, 2002, 55pp.

[43] Oliveira, B.; Cavaco, M.; Leitão, A.; *Implementação da “Directiva Quadro do Uso Sustentável de Pesticidas” – situação actual e perspectivas futuras*, Direcção geral de agricultura e desenvolvimento rural, Tomar, 2010.

http://www.anipla.com/pics/eventos/simposio_2010/painel1_tema2/implementacao_uso_pesticidas.pdf (acedido em 7 de Agosto de 2010).

ANEXOS

Anexo A – Produtos homologados e com venda autorizada em Portugal

Tabela A.1 – Produtos homologados e com venda autorizada

Nome comercial	Substância activa	Empresa	APV	Data AV/ APV	Data Cancelamento	Data limite para comer- cialização	Data limite para utilização
ABAMACTINA SELECTIS	Abamectina	Selectis	3777	05-09-2006	18-09-2009	31-10-2009	31-10-2010
ACARIX	Cihexaestanho	Nufram_P	3535	26-03-2004	04-10-2008	04-10-2009	01-10-2010
ACAROX	Cihexaestanho	Agroquisa	2265	06-09-1990	06-09-2008	04-10-2009	04-10-2010
ACARPEC 600 FL	Cihexaestanho	Saptec	1470	23-04-1979	23-04-2008	04-10-2009	04-10-2010
ACARSTIN	Cihexaestanho	Ingra	2432	22/10/1992	04/10/2008	04/10/2009	04/10/2010
AFALON MAXx	Linurão	Makhteshim	2747	14/02/1996	05/01/2009	05/07/2009	05/07/2010
ALAR 85	daminozida	Chemtura	3696	16/01/2006	25/07/2008	28/02/2010	28/02/2011
ALSYSTIN MAX	triflumurão	Bayer	3855	22/10/2007	16/09/2009	16/09/2010	16/09/2010
APPLAUD	buprofezina	Syngenta	3606	22/10/2004	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
AQUAFIN	malatião	Cheminova	3034	22/11/1999	22/11/2007	06/12/2008	-
BACILECO	bacillus thuringiensis	Koppert	3962	12/02/2009	27/08/2009	31/10/2009	31/10/2010
BATAPEC	malatião	Selectis	3640	11/03/2005	06/12/2007	06/12/2008	-
BATATIÃO	malatião	Saptec	1556	24/09/1980	24/09/2007	06/12/2008	-
BAYTHROID	ciflutrina	Makhteshim	3506	06/08/2003	05/02/2009	05/08/2009	05/08/2010

Nome comercial	Substância activa	Empresa	APV	Data AV/ APV	Data Cancelamento	Data limite para comer- cialização	Data limite para utilização
BETANAL EXPERT	desmedifame+etofum esato+fenemedifame	Bayer	3647	14/03/2005	22/10/2009	22/04/2010	22/04/2011
BIM	triciclazol	Dow	2440	02/09/1992	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
BIRGIN	clorprofame	Agriphar	3231	25/10/2001	03/12/2009	03/10/2010	03/10/2011
BRIOSO	propanil	MAKHTESHIM	3244	20/06/2001	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
BROMOQUISA	bromoxinil	Makhteshim	3289	20/02/2002	22/07/2009	22/01/2010	22/01/2011
BROMOTRIL 250 SC	bromoxinil	Makhteshim	2828	10/03/1997	29/07/2009	29/01/2010	29/01/2011
BUCTRIL	bromoxinil (octanoato)	Bayer	3107	23/05/2000	16/07/2009	31/01/2010	31/01/2011
CALDA BORDALESA BAYER	cobre (sulfato de cobre e cálcio)	Bayer	3080	05/05/2000	05/05/2009	30/04/2010	30/04/2011
CAPTAN 83 VALLÉS	captana	Ind. Vallès	3300	07/03/2002	17/11/2009	30/09/2011	30/09/2012
CASORON G	diclobenil	Agroquisa	2236	17/02/1997	18/03/2009	19/03/2010	19/09/2010
CEDRO	propanil	Sipcam Inagra	3152	30/07/2001	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
COLOMBO	buprofezina	Selectis	3848	22/05/2007	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010

Nome comercial	Substância activa	Empresa	APV	Data AV/ APV	Data Cancelamento	Data limite para comer- cialização	Data limite para utilização
COSMIC	glifosato(sal de isopropilamónio)	Arysta	2644	12/01/1995	26/02/2009	26/08/2009	26/08/2010
CUPROSAN P	cobre (oxicloreto) + propinebe	Bayer	3509	14/01/2004	19/01/2009	31/12/2009	31/12/2010
CYPERCAL	cipermetrina	Agripaza	2970	01/10/1999	24/06/2008	28/02/2010	28/02/2011
DECISPRIME	clorpirifosmetilo+ deltametrina	Bayer	3112	20/06/2000	11/08/2008	30/06/2010	30/06/2011
DESTROYER 5G	clorpirifos	Belchim	3594	17/03/2005	21/12/2009	30/06/2010	30/06/2011
DICOPUR ÉSTER M	MCPA (éster isooctílico)	Nufarm_P	3523	20/10/2003	11/08/2008	30/04/2010	30/09/2010
DIEDRO	dicamba	Afrasa	3735	15/02/2006	06/02/2009	31/06/2009	30/06/2010
DIKAR	dinocape	Nufar_P	3397	26/07/2002	15/05/2009	30/06/2010	30/12/2010
DIPEL	bacillus thuringiensis	Nufarm_P	1923	01/03/1984	27/08/2009	31/10/2009	31/10/2010
DITHANE AZUL	mancozebe	Dow	3335	20/10/2003	22/04/2009	30/06/2010	30/06/2011
DITHANE M-45 FLO	mancozebe	Dow	3332	21/11/2003	22/04/2009	30/06/2010	30/06/2011
DORMEX	cianamida hidrogenada	Bayer	3552	08/01/2004	08/01/2009	18/03/2010	18/09/2010

CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR PESTICIDAS: ANÁLISE METODOLÓGICA

Nome comercial	Substância activa	Empresa	APV	Data AV/ APV	Data Cancelamento	Data limite para comer- cialização	Data limite para utilização
DRAZA	metiocarbe	Bayer	3632	04/05/2005	16/11/2009	30/09/2011	30/09/2012
DUAL S GOLD	S-metolaclo-ro +benoxacor	Syngenta	3472	16/04/2003	16/04/2009	31/03/2010	31/03/2011
DURSBAN 5G	clorpirifos	Dow	2353	12/03/1992	22/04/2009	30/06/2010	30/06/2011
EMBLEM	bromoxinil (octanoato)	Nufarm_P	3116	31/07/2000	01/07/2009	05/01/2010	05/01/2011
ENDOMOSYL	hidrolisado de proteínas	Bayer	3597	15/09/2004	04/12/2009	28/02/2010	28/02/2011
ENXOFRE BAYER ULTRA D	enxofre	Bayer	3104	16/05/2000	16/05/2009	30/04/2010	30/04/2011
EVERGREEN EXTRA	ferro(sulfato ferroso monohidratado)+MCPA (éster isooctílico) + mecoprop (éster isooctílico)	Scotts France	3316	18/07/2002	12/05/2008	-	-
EVERGREEN FEED & WEED	MCPA (éster isooctílico)+ mecoprop (éster isooctílico)	Scotts France	3315	28/02/2002	11/08/2008	31/08/2009	31/08/2010

Nome comercial	Substância activa	Empresa	APV	Data AV/ APV	Data Cancelamento	Data limite para comer- cialização	Data limite para utilização
FUNGITANE AZUL	mancozebe	Sip. Quimagro	3427	01/08/2003	27/01/2009	30/06/2011	30/06/2011
GAFEX	cobre(oxicloreto)	Bayer	3668	21/04/2005	21/04/2009	31/03/2010	31/03/2011
GEISER	buprofezina	Afrasa	3808	20/03/2007	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
GRANSTAR	tribenurão-metilo	Saptec	2301	29/10/1990	19/06/2008	30/06/2009	30/06/2010
GURU	triclopir (sal de trietilamónio)	Bayer	3521	06/10/2003	24/06/2009	31/05/2011	31/05/2012
KELTHANE MF	dicofol	Dow	3357	07/07/2003	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
KENDO	buprofezina	Saptec	3847	16/05/2007	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
KURSTAK	bacillus thuringiensis	Grupo Eibol	3869	11/04/2008	27/08/2009	31/10/2009	31/10/2010
LIMATROL	amitrol+linurão	Selectis	3555	18/12/2003	30/11/2009	30/11/2010	30/11/2011
LINOR	linurão	Makhteshim	3016	08/11/1999	02/06/2008	30/04/2009	30/04/2010
MCPA (ESTER) ORMENTAL	MCPA (éster isooctílico)	Sipcam Quimagro	3648	28/01/2005	11/08/2008	30/04/2010	30/04/2011
MELODY COMBI	folpete+iprovalicarbe	Bayer	3524	24/10/2003	24/10/2009	30/09/2010	30/09/2010 30/09/2011
MESUROL 50	metiocarbe	Bayer	3633	10/12/2004	16/11/2009	30/09/2011	30/09/2012
METABROM	brometo de metilo	Biochem	2736	02/08/1996	18/03/2009	19/03/2010	19/09/2010

Nome comercial	Substância activa	Empresa	APV	Data AV/ APV	Data Cancelamento	Data limite para comer- cialização	Data limite para utilização
METRIPHAR 35 WG	metribuzina	Agriphar	3501	14/01/2005	16/11/2009	30/09/2011	30/09/2012
MIKAL M FLASH	fosetilalumínio + mancozebe	Bayer	3145	27/07/2000	24/06/2009	30/04/2011	30/04/2012
MITEKILL	dicofol	Nufarm_P	3385	25/07/2002	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
MOCAP 10 G	etoprofos	Bayer	3098	06/06/2000	16/11/2009	30/09/2011	30/09/2012
MOGETON	quinoclamina	Atlantusi	3892	20/02/2008	21/05/2009	31/12/2009	30/06/2010
NOBLITE	fenamidona + mancoze- be	Bayer	3669	15/04/2005	30/07/2008	30/06/2010	30/06/2011
NUFOZEBE FLOW	mancozebe	Nufarm_P	3518	20/06/2005	13/10/2008	30/09/2009	30/09/2010
ORDRAM	molinato	Syngenta	3553	30/03/2004	28/10/2008	28/04/2009	28/04/2010
ORISTAR	oxadiazão	Sapec	3312	04/03/2002	21/05/2009	30/06/2009	30/06/2010
ORIZERBA	propanil	Sapec	2841	30/04/1997	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
ORYZA 480 FLOW	propanil	Sapec	3661	21/03/2005	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
ORYZA FL	propanil	Sapec	3840	16/04/2007	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010

Nome comercial	Substância activa	Empresa	APV	Data AV/ APV	Data Cancelamento	Data limite para comer- cialização	Data limite para utilização
ORYZA SUPRA WG	propanil	Sapac	3724	21/11/2005	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
PANTHER	diflufenicão + isoproturão	Bayer	3137	27/06/2000	27/06/2009	31/05/2010	31/05/2011
PENNSTYL 25 WP	cihexaestanho	Cerexagri	2781	17/09/1996	17/09/2008	04/10/2009	04/10/2010
PEROPAL	azocicloestanho	Agripraza	3533	22/04/2004	22/04/2008	04/10/2009	04/04/2010
PLICTRAN 25 W	cihexaestanho	Bayer	3125	22/05/2000	22/05/2008	04/10/2009	04/04/2010
POLLO	clofentezina	Makhteshim	3772	30/06/2006	21/01/2009	-	-
POMARSOL ULTRA D	tirame	Bayer	3596	04/11/2004	13/10/2009	31/10/2010	31/10/2011
PREVICUR N	propamocarbe	Bayer	3073	20/06/2000	16/11/2009	30/09/2011	30/09/2012
PRINTORMONA	MCPA (éster isooctílico)	Bayer	3190	10/01/2001	05/06/2008	30/04/2010	30/04/2011
QUITT	bentazona (sal de sódio)+ MCPA (sal de dimetilamónio)	Basf	2116	05/07/1988	05/06/2008	31/05/2009	31/05/2010
RANMAN	ciazofamida	ISK	3562	30/12/2003	19/06/2006	30/06/2009	-
RATIC	difenacume	Agrigénese	3718	29/11/2005	23/02/2009	-	-

Nome comercial	Substância activa	Empresa	APV	Data AV/ APV	Data Cancelamento	Data limite para comer- cialização	Data limite para utilização
RATIMORTAGRO	warfarina	Farmácia Confiança	2184	19/12/1989	05/01/2007	31/03/2007	-
RET-BT	bacillus thuringiensis	Grupo Eibol	2999	24/05/1999	27/08/2009	31/10/2009	31/10/2010
RICOR 5G	clorpirifos	Agrigénese	3590	29/03/2005	15/05/2009	30/06/2010	30/06/2011
RIZOMONDA 36	propanil	Agroquisa	2243	28/06/1990	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
ROUNDUP 400	glifosato(sal de isopropilamónio)	Monsanto II	3370	25/06/2002	17/03/2009	-	-
SENCOR WG	metribuzina	Bayer	3248	04/05/2001	16/11/2009	30/09/2011	30/09/2012
SERENO	glifosato(sal de isopropilamónio)	Monsanto II	3375	20/06/2002	17/03/2009	-	-
STAM F-34	propanil	Cequisa	3348	27/06/2003	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
STAM NOVEL FLO 480	propanil	Cequisa	3325	23/04/2003	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
STAM ULTRA D	propanil	Cequisa	3338	27/10/2003	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
SURCOPUR WG	propanil	Bayer	3768	13/06/2006	30/03/2009	30/03/2010	30/09/2010
TATTOO	Mancozebe + propamocarbe	Bayer	3108	19/06/2000	16/11/2009	30/09/2011	30/09/2012
TEYCER C GLP	cera de polietileno + goma laca	Tecnidex	3548	21/01/2004	08/05/2006	-	-

CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR PESTICIDAS: ANÁLISE METODOLÓGICA

Nome comercial	Substância activa	Empresa	APV	Data AV/ APV	Data Cancela- mento	Data limite para comer- cialização	Data limite para utilização
THIANOSAN	tirame	Taminco	2112	29/07/1988	22/07/2009	22/01/2010	22/01/2011
TIDORA G	tirame	Nufar_P	3540	29/03/2004	22/09/2009	24/08/2010	24/08/2011
TIGREX	diflufenicão+MCPA	Bayer	3187	17/10/2000	17/10/2009	30/09/2010	30/09/2011
TM-80	tirame	Saptec	3586	16/07/2004	24/08/2009	24/08/2010	24/08/2011
TRAÇOR	malatião	Agroquisa	2220	05/04/1990	06/12/2007	06/12/2008	-
TRAMAT COMBI	etofumesato+lenacil	Bayer	3114	20/06/2000	20/06/2009	31/05/2010	31/05/2011
TURICIN	bacillus thuringiensis	Cultivos Integrados	3790	23/04/2007	27/08/2009	31/10/2009	31/10/2010
TWIST	carbendazime	Saptec	3725	21/11/2005	11/08/2008	31/12/2009	31/12/2010
VENACIL	lenacil	Saptec	3740	15/02/2006	05/06/2009	30/06/2009	30/06/2010
VERTIMEC	abamectina	Syngenta	2987	28/07/1999	28/07/2008	30/06/2009	30/06/2010
ZIMATA	diflufenicão+glifosato (sal de isopropilamónio)	Bayer	3638	11/01/2005	19/01/2009	31/12/2009	31/12/2010
ZIPPER	cipermetrina	Saptec	2854	11/11/1997	24/06/2008	28/02/2010	28/02/2011

Anexo B – Venda de pesticidas em Portugal

Tabela B.1 – Valores das vendas de pesticidas durante um período de 7 anos

Ano	Fungicidas (t)	Herbicidas (t)	Insecticidas e Acaricidas (t)	Outros (t)
2000	10855	1826	1636	1153
2001	11561	2236	909	796
2002	13320	2125	920	1086
2003	12954	2382	1088	607
2004	12459	2105	1009	1369
2005	12366	1551	991	1245
2006	11382	2031	1058	1231
2007	11519	2120	1272	1778