

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL,
ARQUITETURA E URBANISMO

Eficiência da Tríplice Lavagem em Unidades de Recebimento de Embalagens de Agrotóxicos

Samanta Cristina Chiquetti

Orientadora Prof^a Dr^a Eglé Novaes Teixeira

Campinas - SP
2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL,
ARQUITETURA E URBANISMO

Eficiência da Tríplex Lavagem em Unidades de Recebimento de Embalagens de Agrotóxicos

Samanta Cristina Chiquetti

Orientadora Prof^ª Dr^ª Eglé Novaes Teixeira

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

Campinas - SP
2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C444e Chiquetti, Samanta Cristina
Eficiência da tríplice lavagem em unidades de
recebimento de embalagens de agrotóxicos / Samanta
Cristina Chiquetti.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Eglé Novaes Teixeira
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
Urbanismo.

1. Resíduos. 2. Embalagens. 3. Pesticidas. 4.
Herbicidas. I. Teixeira, Eglé Novaes. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil,
Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Titulo em Inglês: Triple rinse efficiency at received containers in pesticide
containers collection units

Palavras-chave em Inglês: Waste, Containers, Pesticides, Herbicides

Área de concentração: Saneamento e Ambiente.

Titulação: Mestrado

Banca examinadora: Antônio Carneiro Barbosa, José Roberto Guimarães e Pedro
Sérgio Fadini

Data da defesa: 25.2.2005

Eficiência da Tríplice Lavagem em Unidades de Recebimento de Embalagens de Agrotóxicos

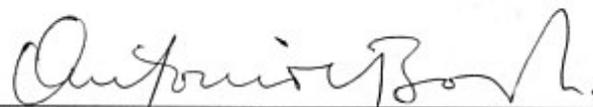
Samanta Cristina Chiquetti

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



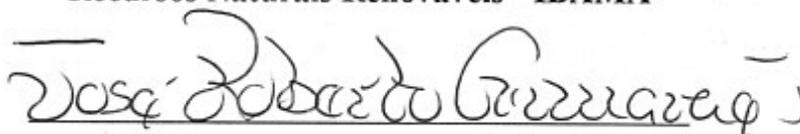
Prof.^a Dr.^a Eglé Novaes Teixeira

Presidente e Orientadora – FEC / UNICAMP



Prof. Dr. Antônio Carneiro Barbosa

**Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos
Recursos Naturais Renováveis - IBAMA**



Prof. Dr. José Roberto Guimarães

FEC - UNICAMP



Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini

FEC – UNICAMP

Campinas, 25 de fevereiro de 2005.

Dedicatória

Dedico este trabalho a *minha mãe*,
que me mostrou a importância e o prazer
de produzir um trabalho científico.

Agradecimentos

Agradeço a todos que ajudaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Ao CAD/CDA pelos recursos necessários para a efetivação do mesmo; às Diretoras Vera Lúcia Nascimento Gonçalves e Mônica Martini; ao Antônio Choei Genca, companheiro fiel de coleta de embalagens e cromatografia; ao Laboratório de Agrotóxicos, na responsabilidade de Marilda Tedesco e a todos os amigos que estiveram integralmente presentes, Nice, Carol, Larissa, Osmair, Kátia, Zezé e Marilza.

À COPLACANA por ter cedido nosso objeto de estudo: as embalagens, em especial a Marcos Farhat, Renata Furlan, Christian Menegatti, Zinho e a todos os colegas da inspeção de embalagens.

Ao Diretor Presidente do inpEV, João César Meneghel Rando pelas informações sobre o destino das embalagens de agrotóxicos no exterior.

Ao Prof. Dr. Flávio Leite (T&E Analítica), Prof. Dr. Francisco José Krug (CENA-USP), Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim (IQ – UNICAMP) e Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda (IQ – UNICAMP) pelas orientações e ao Hirokazu Hashimoto, da empresa Mogiana Alimentos S/A.

Ao Prof. Dr. José Roberto Guimarães (FEC-UNICAMP), pela ajuda no estudo de efeito matriz, na análise das embalagens de agrotóxicos.

Ao laboratório de Saneamento da FEC / UNICAMP, especialmente ao Enelton Fagnani pelo auxílio.

Aos amigos da FEC, em especial à Beth.

À minha orientadora, Dr^a Eglé Novaes Teixeira, pelo ensino do valor da pesquisa científica.



“Nas circunstâncias atuais, ninguém pode se dar ao
luxo de acreditar que seus problemas vão ser
solucionados pelos outros. Cada indivíduo tem a
responsabilidade de ajudar a levar nossa família global
para o rumo certo.
Ter boa vontade não é suficiente, é preciso nos
envolvermos de forma ativa”.

(DALAI LAMA)

Lista de Tabelas

	Pág.
TABELA 3.1 Classificação toxicológica dos agrotóxicos	37
TABELA 3.2 Formulação x embalagens mais comuns dos agrotóxicos	40
TABELA 3.3 Relação matéria-prima das embalagens x formulações dos agrotóxicos .	52
TABELA 3.4 Tipos de embalagens de agrotóxico x vantagens e desvantagens	53
TABELA 3.5 Porcentagem de remoção de fenvalerato, endossulfan e lambda-cialotrina	60
TABELA 3.6 Porcentagem de remoção de aldrin e deltametrina	60
TABELA 3.7 Porcentagem de remoção do inseticida paration metílico	61
TABELA 3.8 Porcentagem de remoção dos inseticidas clorpirifós e monocrotofós	61
TABELA 3.9 Porcentagem de remoção do inseticida dimetoato	61
TABELA 3.10 Porcentagem de remoção do herbicida trifluralina e do endossulfan	62
TABELA 3.11 Porcentagem de remoção dos inseticidas metidation e monocrotofós	62
TABELA 3.12 Localização dos postos e centrais de recebimento de embalagens no Brasil	74
TABELA 3.13 Gerenciador e endereços das centrais de recebimento de embalagens de agrotóxico do estado de São Paulo	77
TABELA 4.1 Princípios ativos mais comercializados na região de Piracicaba – SP	89
TABELA 4.2 Data da coleta e número das embalagens coletadas	91
TABELA 4.3 Concentração dos padrões de ametrina e tebutiurom utilizados	95
TABELA 4.4 Condições cromatográficas para análise de ametrina	96
TABELA 4.5 Condições cromatográficas para análise de tebutiurom.....	96
TABELA 4.6 Condições cromatográficas para análise de glifosato	97
TABELA 4.7 Condições cromatográficas para análise de arsênio	99

	Pág.
TABELA 5.1 Condições físicas das embalagens coletadas	105
TABELA 5.2 Percentagem das culturas da região de Piracicaba - SP, de acordo com o levantamento dos receituários agronômicos de 2001	107
TABELA 5.3 Relação das embalagens coletadas, analisadas e descartadas por ingrediente ativo	108
TABELA 5.4 Comparação das massas obtidas a partir da curva padrão e da curva de efeito matriz	114
TABELA 5.5 LOD e LOQ dos métodos analíticos.....	115
TABELA 5.6 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo ametrina nas embalagens	116
TABELA 5.7 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo glifosato nas embalagens	118
TABELA 5.8 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo MSMA nas embalagens	120
TABELA 5.9 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo tebutiurum nas embalagens	122
TABELA 5.10 Relação dos princípios ativos com seus valores máximos e mínimos	127
TABELA 5.11 Relação do volume das embalagens analisadas x resultados em conformidade com a ABNT (1997a)	130
TABELA 5.12 Número das embalagens analisadas por faixa residual	134

Lista de Abreviaturas e Símbolos

2,4 - D	- <i>Ácido 2,4-D diclorofenoxiacético</i>
2,4,5 – T	- <i>Ácido 2,4,5 triclorofenoxiacético</i>
ABNT	- <i>Associação Brasileira de Normas Técnicas</i>
ACRC	- <i>Conselho Agrícola de Reciclagem de Embalagens dos Estados Unidos</i>
AEASP	- <i>Associação de Engenheiros Agrônomos do estado de São Paulo</i>
AENDA	- <i>Associação das Empresas Nacionais de Defensivos Agrícolas</i>
ANDEF	- <i>Associação Nacional de Defesa Vegetal</i>
ANVISA	- <i>Agência Nacional de Vigilância Sanitária</i>
AUFS	- <i>Absorbance Unit Full Scale (escala completa de absorbância), unidade de escala</i>
°C	- <i>graus Celsius, unidade de temperatura</i>
C₃H₈NO₅P	- <i>Fórmula molecular do glifosato</i>
C₉H₁₆N₄S	- <i>Fórmula molecular do tebutiurom</i>
C₉H₁₇N₅S	- <i>Fórmula molecular da ametrina</i>
CAD	- <i>Centro de Análise e Diagnóstico- laboratório da Coordenadoria de Defesa Agropecuária da Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo</i>
CETESB	- <i>Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental</i>
CDA	- <i>Coordenadoria de Defesa Agropecuária da Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo</i>
COEX	- <i>Polietileno co-extrudado multicamada</i>
COPLANA	- <i>Cooperativa dos Plantadores de Cana da Zona de Guariba</i>
COPLACANA	- <i>Cooperativa dos Plantadores de Cana de Piracicaba – Central de Recebimento de Embalagens Vazias de Agrotóxicos</i>

EDA	- <i>Escritório de Defesa Agropecuária de Piracicaba</i>
EPI	- <i>Equipamento de proteção individual</i>
FID	- <i>Detector de ionização de chama</i>
g.cm⁻³	- <i>Grama por centímetro cúbico, unidade da relação massa / volume</i>
g/L	- <i>Grama por litro, unidade da relação massa / volume</i>
g.mol⁻¹	- <i>Grama por mol, unidade de massa molar</i>
HPLC	- <i>Cromatografia líquida de alta eficiência</i>
inpEV	- <i>Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias</i>
IVA	- <i>Associação das Companhias das Indústrias Agrícolas</i>
kg/L	- <i>Quilograma por litro, unidade da relação massa / volume</i>
KH₂PO₄	- <i>Fosfato de potássio monobásico, sal</i>
L	- <i>Litro, unidade de volume</i>
LD₅₀	- <i>Dose letal para matar 50 % de uma espécie, num estudo toxicológico</i>
LOD	- <i>Limite de detecção</i>
LOQ	- <i>Limite de quantificação</i>
mL	- <i>Mililitro, unidade de volume</i>
mA	- <i>Mili ampere, unidade de corrente elétrica</i>
mg.g⁻¹	- <i>Miligramma por grama, unidade da relação massa / massa</i>
mg.kg⁻¹	- <i>Miligramma por quilograma, unidade da relação massa / massa</i>
m/m	- <i>Relação massa / massa</i>
MSMA	- <i>Metilarsonato monossódico ou metano arseniato ácido monossódico</i>
Na₂SO₄	- <i>Sulfato de sódio, sal</i>
NBR	- <i>Norma Brasileira Registrada no INMETRO</i>
ND	- <i>Não detectado pelo método</i>
NIST	- <i>National Institute of Standards and Technology – USA (Instituto Nacional de Padrões e tecnologia – EUA)</i>
nm	- <i>Nanômetro, unidade de comprimento de onda</i>
p.a.	- <i>Para análise, reagente com grau de pureza específico para análise</i>
pág.	- <i>Página</i>
PEAD	- <i>Polietileno de alta densidade</i>
PEBD	- <i>Polietileno de baixa densidade</i>

PET	- <i>Polietileno tereftalato</i>
pH	- <i>Potencial hidrogeniônico, medida de íons H⁺ em solução</i>
PVA	- <i>Álcool poli vinílico, constituição química de embalagem hidrossolúvel</i>
SAA	- <i>Secretaria da Agricultura e Abastecimento do estado de São Paulo</i>
SINDAG	- <i>Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola</i>
SP	- <i>Estado de São Paulo</i>
USEPA	- <i>Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos</i>
UV	- <i>Ultra violeta</i>
UVB	- <i>Ultra baixo volume, classificação por categoria de volume, para aplicações de produtos químicos, por via líquida, com equipamento aéreo</i>
µL	- <i>Microlitro, unidade de volume</i>
µg.mL⁻¹	- <i>Micrograma por mililitro, unidade da relação massa / volume</i>
%	- <i>Porcentagem, unidade de proporcionalidade</i>

Lista de Figuras

	Pág.
FIGURA 3.1	Fórmula estrutural da ametrina 42
FIGURA 3.2	Fórmula estrutural de glifosato 43
FIGURA 3.3	Fórmula estrutural MSMA 43
FIGURA 3.4	Fórmula estrutural tebutiurom 45
FIGURA 3.5	Embalagens recolhidas ano a ano pelo inpEV 59
FIGURA 3.6	Recebimento de embalagens vazias de agrotóxicos nos postos e centrais 80
FIGURA 3.7	Fluxograma da reciclagem mecânica de embalagens de agrotóxico 83
FIGURA 3.8	Fardos de embalagens de agrotóxico chegando à recicladora 84
FIGURA 3.9	Triturador de embalagens de agrotóxico 84
FIGURA 3.10	Extrusora de plásticos 85
FIGURA 3.11	Formação de pellets no processo de reciclagem de embalagens de agrotóxico 85
FIGURA 3.12	Formação de conduítes para a construção civil 86
FIGURA 3.13	Tanque de evaporação para tratamento de efluentes 86
FIGURA 4.1	Central de recebimento de embalagens vazias de Piracicaba – SP 90
FIGURA 4.2	Agitação da embalagem na horizontal, conforme ABNT (1997a) 92
FIGURA 4.3	Esgotamento da embalagem, conforme ABNT (1997a) 93
FIGURA 4.4	Esgotamento total da embalagem por 30 segundos, conforme ABNT (1997a) 93
FIGURA 4.5	Coleta da quarta água de lavagem em frascos de vidro 98
FIGURA 4.6	Curva padrão de arsênio 99

	Pág.
FIGURA 5.1	Representação do percentual das condições físicas das embalagens coletadas 107
FIGURA 5.2	Representação do percentual das embalagens coletadas por princípio ativo 108
FIGURA 5.3	Representação do percentual das embalagens descartadas por princípio ativo 109
FIGURA 5.4	Representação do percentual das embalagens analisadas por princípio ativo 109
FIGURA 5.5	Curva padrão de ametrina 110
FIGURA 5.6	Curva padrão de glifosato 111
FIGURA 5.7	Curva padrão de MSMA 111
FIGURA 5.8	Curva padrão de tebutiurom 112
FIGURA 5.9	Curva padrão de ametrina com água da quarta lavagem para verificação do efeito matriz 112
FIGURA 5.10	Curva padrão de glifosato com água da quarta lavagem para verificação do efeito matriz 113
FIGURA 5.11	Curva padrão de MSMA com água da quarta lavagem para verificação do efeito matriz 113
FIGURA 5.12	Curva padrão de tebutiurom com água da quarta lavagem para verificação do efeito matriz 114
FIGURA 5.13	Valores médios da porcentagem de retenção dos princípios ativos 125
FIGURA 5.14	Seqüência de não conformidade dos resultados dos princípios ativos .. 127
FIGURA 5.15	Seqüência de conformidade dos resultados dos princípios ativos 127
FIGURA 5.16	Porcentagem dos resultados de ametrina em conformidade ou não com a ABNT (1997a) 128
FIGURA 5.17	Porcentagem dos resultados de glifosato em conformidade ou não com a ABNT (1997a) 128
FIGURA 5.18	Porcentagem dos resultados de MSMA em conformidade ou não com a ABNT (1997a) 129

	Pág.
FIGURA 5.19 Percentagem dos resultados de tebutirom em conformidade ou não com a ABNT (1997a)	129
FIGURA 5.20 Representação percentual das embalagens coletadas x embalagens analisadas	131
FIGURA 5.21 Representação percentual das embalagens analisadas	131
FIGURA 5.22 Relação capacidade das embalagens analisadas x não conformidade com a ABNT (1997a)	132
FIGURA 5.23 Relação capacidade das embalagens analisadas x resultados em conformidade com a ABNT (1997a)	132
FIGURA 5.24 Relação da porcentagem de embalagens por faixa residual encontrada	133
FIGURA 5.25 Relação dos ingredientes ativos com as embalagens de 5 L e 20 L	133
FIGURA 5.26 Relação do número de embalagens por faixa residual de ingredientes ativos nas embalagens	134

Sumário

	Pág.
1	INTRODUÇÃO 29
2	OBJETIVOS 31
2.1	Objetivos gerais 31
2.2	Objetivos específicos 31
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 33
3.1	Agrotóxicos 33
3.1.1	Definição 33
3.1.2	Classificação 36
3.1.3	Formulações 39
3.1.4	Herbicidas: ametrina, glifosato, MSMA, tebutiurum 41
3.1.4.1	Ametrina 41
3.1.4.2	Glifosato 42
3.1.4.3	MSMA 43
3.1.4.4	Tebutiurum 44
3.2	Embalagens 45
3.2.1	Problema das embalagens para o ambiente 45
3.2.2	Tipos de embalagens 48
3.2.3	Característica da “embalagem ideal” 50
3.2.4	Inter-relações de matérias – primas 52
3.2.5	Vantagens e desvantagens quanto ao tipo de embalagem 53
3.2.6	Embalagens não laváveis 54
3.2.7	Embalagens laváveis 55
3.3	Pré-tratamento das embalagens 56

	Pág.
3.3.1 Lavagem sob pressão	56
3.3.2 Tríplice lavagem	57
3.4 Legislação e embalagens de agrotóxicos	63
3.4.1 Evolução e histórico da legislação	64
3.4.2 Destinação de embalagens e legislação.....	67
3.4.3 Embalagens com produto vencido ou impróprio para comercialização	72
3.5 Unidades de recebimento de embalagens vazias	73
3.5.1 Disponibilidade atual	74
3.5.2 Disponibilidade atual no estado de São Paulo	77
3.5.3 Critérios para o gerenciamento	79
3.5.3.1 Implantação de unidade de recebimento	79
3.5.3.2 Operação das unidades de recebimento	80
3.6 Reciclagem das embalagens de agrotóxicos	83
4 METODOLOGIA	87
4.1 Levantamento dos princípios ativos mais comercializados na região de Piracicaba – SP	87
4.2 Levantamento dos termos de responsabilidade de devolução de embalagens de agrotóxicos pertencentes a Central de Piracicaba – SP para a verificação da época do ano para coleta	89
4.3 Coleta das embalagens	90
4.4 Análise química quantitativa	91
4.4.1 Escolha do solvente para extração de ametrina na quarta água de lavagem	93
4.4.2 Escolha do solvente para extração de tebutiurom na quarta água de lavagem	94
4.4.3 Extração dos princípios ativos ametrina e tebutiurom	94
4.4.4 Análise por cromatografia gasosa: ametrina e tebutiurom	95
4.4.5 Análise por HPLC: dosagem de glifosato	97
4.4.6 Análise por espectrofotometria de absorção atômica: dosagem de MSMA	98
4.5 Curvas padrão para cada princípio ativo	100

	Pág.
4.6 Efeito matriz nas embalagens	101
4.7 Limite de detecção (LOD), limite de determinação (LOQ) e limite de quantificação dos métodos analíticos	102
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
5.1 Avaliação física das embalagens	105
5.2 Efeito matriz	110
5.2.1 Gráficos das curvas analíticas com água desionizada	110
5.2.2 Gráficos das curvas analíticas com água da quarta lavagem da embalagem	112
5.3 Avaliação química dos resultados	115
5.4 Avaliação dos resultados de acordo com ABNT (1997a)	126
5.5 Relação do volume das embalagens com a adequação com a ABNT	130
5.6 Faixa residual de ingrediente ativo mais encontrada nas embalagens	133
5.7 Discussão dos métodos analíticos utilizados	136
6 CONCLUSÕES	139
REFERÊNCIAS	141
APÊNDICE	149
Apêndice A: Decreto 4.074: (artigos que versam sobre a receita agrônômica)	151

Resumo

CHIQUETTI, Samanta Cristina. **Eficiência da Tríplice Lavagem em Unidades de Recebimento de Embalagens de Agrotóxicos**. Campinas: FEC, UNICAMP, 2005. 153 p. Dissertação de mestrado - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

Os agrotóxicos têm sido usados na agricultura, mundialmente, para proteger as plantações e solos do ataque de pragas. As formulações de agrotóxicos devem ser acondicionadas em embalagens seguras e adequadas a cada tipo de produto. Após o uso da formulação, as embalagens vazias, contaminadas com resíduo de agrotóxicos, devem ser descartadas de maneira correta e segura, sendo a forma recomendada, no Brasil, a tríplice lavagem. Neste trabalho foi avaliada a eficiência da tríplice lavagem realizada em embalagens de agrotóxicos enviadas à Central de Recebimento de Embalagens Vazias, em Piracicaba, São Paulo, através da análise dos quatro ingredientes ativos mais comercializados nesta região: glifosato, MSMA, ametrina e tebutiuram. Foram analisadas, 75 embalagens de glifosato, 72 de MSMA, 70 de ametrina e 104 de tebutiuram. Os resultados demonstraram que 34,67 % das embalagens com glifosato, 58,33 % das com MSMA, 75,71 % das com ametrina e 73,07 % das com tebutiuram estavam em não conformidade com a norma vigente, ou seja, com um resíduo remanescente acima de 0,01 %. Concluiu-se que as embalagens analisadas apresentaram elevada percentagem dos princípios ativos, indicando que as tríplices lavagens foram executadas em desacordo à forma recomendada.

Palavras chaves: tríplice lavagem, agrotóxicos, resíduos, embalagens.

Abstract

CHIQUETTI, Samanta Cristina. **Eficiência da Tríplice Lavagem em Entrepostos de Recebimento de Embalagens de Agrotóxicos**. Campinas: FEC, UNICAMP, 2005. 153 p. Dissertação de mestrado - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

Pesticide formulations have been used in agriculture worldwide to protect the crops and soils from the attack of any pest. These formulations must be stored in safe containers proper to each kind of product. After use, the empty containers contaminated with pesticide residues must be disposed correctly and safely by triple rinse, the technical legislation recommended in Brazil. The aim of this study is to evaluate the efficiency of the triple rinse in empty pesticide containers that had been sent to the Collection site in Piracicaba region, São Paulo, through the analysis of the four main active ingredients traded in this region: glyphosate, MSMA, amethrin and tebuthiuron. In total, 75 glyphosate containers, 72 MSMA containers, 70 amethrin containers and 104 tebuthiuron containers were examined. The results were 34,67 % of the tebuthiuron containers, 58,33% of the MSMA containers, 75,71 % of the amethrin containers and 73,07 % of the tebuthiuron containers examined presented non-conformity with the actual technical legislation, that is, with residues above 0,01 %. This study concluded that the containers examined presented a high per cent of residue and that the triple rinse has not been executed according to the recommended technical legislation.

Key words: triple rinse, pesticides, waste, containers.

INTRODUÇÃO

O descarte indevido das embalagens de agrotóxicos nas comunidades rurais acarreta graves problemas de poluição ambiental, tais como contaminação de solos, mananciais de água e do lençol freático, afetando diretamente à saúde humana, seja através dos próprios trabalhadores rurais que manipulam os agrotóxicos ou de contaminação indireta ao ambiente, além de afetar de forma negativa a economia rural.

Para resolver o problema do descarte inadequado das embalagens em rios, plantações ou, mesmo, no enterrio dessas embalagens, através de fossos para descarte, o que resulta em contaminação do solo, no Brasil, foi criado um sistema de retirada das embalagens do campo, para serem recicladas ou incineradas. Este sistema está respaldado por legislação federal e conta com o trabalho de vários agentes envolvidos na fabricação, comercialização, utilização, licenciamento e fiscalização dos agrotóxicos.

Os entrepostos de recebimento de embalagens de agrotóxicos são chamados de Postos ou Centrais de Recebimento de Embalagens Vazias. Os Postos são galpões de recebimento e encaminhamento para Centrais e estas são os locais para prensagem e enfardamento das embalagens devidamente tríplice lavadas.

O controle analítico laboratorial das embalagens devolvidas é de fundamental importância para verificação da quantidade de resíduo presente nas mesmas, uma vez que será encaminhada para reciclagem, e posteriormente, será transformada em conduítes, barricas de incineração, economizadores de concreto ou outros materiais que serão submetidos a um processo produtivo, e, portanto, poderão gerar contaminantes, seja no efluente ou no próprio material obtido.

Quantificar os resíduos de agrotóxicos presentes nas embalagens mostra as condições que as embalagens estão sendo devolvidas e submetidas para reciclagem; indica as formulações mais facilmente removíveis com a descontaminação prévia, que é a tríplice lavagem, e; pode diminuir a taxa de contaminantes nos efluentes das recicladoras por presença de metais, como o arsênio.

O presente trabalho vem contribuir com um número de 321 resultados analíticos de embalagens coletadas na Central Piracicaba de Recebimento de Embalagens Vazias de Agrotóxicos, contendo os quatro ingredientes ativos de herbicidas mais comercializados e utilizados na região de Piracicaba – SP: ametrina, glifosato, MSMA e tebutiuram. Estes foram quantificados e comparados com a Norma vigente (ABNT 1997a).

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram divididos em geral e específicos.

2.1 Objetivo geral

Neste trabalho teve-se como objetivo principal avaliar a eficiência da tríplice lavagem realizada nas embalagens de agrotóxicos devolvidas na Central de Recebimento de Embalagens de Piracicaba – SP.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- identificar os princípios ativos dos agrotóxicos mais comercializados na região de Piracicaba – SP, presentes nas embalagens vazias que passaram pelo procedimento de tríplice lavagem e que foram entregues nas Entrepósito de Recebimento de Embalagens Vazias de Piracicaba - SP; e,
- quantificar o resíduo dos princípios ativos presentes nas embalagens coletadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em virtude da natureza multidisciplinar deste estudo, a revisão de literatura inicia-se pela descrição dos agrotóxicos estudados, passa pelo conhecimento da legislação do destino adequado das embalagens de agrotóxicos e, por último, abrange o processo de reciclagem das mesmas.

3.1 Agrotóxicos

Neste item, pretende-se definir agrotóxico e justificar a utilização do termo neste trabalho.

3.1.1 Definição

Segundo Decreto 4.074 (BRASIL, 2002), definiu-se agrotóxico como:

“I - agrotóxicos e afins:

a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos e biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e, também, de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a

composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; b) substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento;

II – componentes e afins:

Componentes: os princípios ativos, os produtos técnicos, suas matérias primas, os ingredientes inertes e aditivos usados na fabricação de agrotóxicos e afins.”

Segundo o editorial AENDA (2004), o significado da palavra agrotóxico é:

“uma conjunção de agro (elemento de composição que significa campo cultivado) e tóxico (venenoso). Assim, seria uma substância extraída do campo e com atributos de veneno, como o curare (encontrado nos gêneros *Strycnos* e *Chondrodendron*) ou o extrato do comigo-ninguém-pode (*Dieffenbachia maculata*). Mas o parlamento brasileiro, mesmo dispondo de uma seção redacional, desrespeitando a lexicologia, legislou que seria o oposto: veneno que se esparge sobre as plantas para eliminar os seres-pragas.”

Quanto à definição do termo “afins” descrito na legislação, Minaré (2005) afirma:

“podemos entender que a definição contida na *alínea a* seja a definição de agrotóxico e aquela apresentada pela *alínea b* diz respeito ao significado do termo afins. Todavia, não seria uma interpretação fiel ao texto elaborado pelo legislador, visto que o mesmo não fez a distinção entre agrotóxicos e afins, tal como fez a diferenciação entre agrotóxicos e afins e componentes. Para o termo componentes, o legislador apresentou uma definição em outro inciso, o que nos leva a concluir que se houvesse a intenção de diferenciar agrotóxicos de afins ele teria seguido o procedimento adotado com relação aos componentes.”

Os desfolhantes, desseccantes e estimuladores e inibidores de crescimento apresentam toxicidade e merecem estar definidos segundo a legislação como “agrotóxicos”. Como exemplo, pode-se utilizar o caso do desfolhante 2,4 D (conhecido como agente laranja) que durante a guerra do Vietnã (década de 60 do século passado) atuou como desfolhante de árvores, impedindo que os soldados vietnamitas (“os vietcongues”) se ocultassem nas florestas durante os ataques dos bombardeios. Da mesma forma, os agrotóxicos Paraquat e Diquat são produtos desseccantes de classe toxicológica II e, como exemplo de estimulante de crescimento, cita-se o ethefon e o inibidor de crescimento cloreto de cloromequat.

O termo afins significa os componentes que acompanham na aplicação ou estão presentes na formulação dos agrotóxicos, mas não contém o princípio ativo, como exemplo, inclui-se os reguladores, os espalhantes adesivos, os surfactantes, os fitohormônios, etc.

Além do termo agrotóxico, outras terminologias são utilizadas, tais como: agroquímico, pesticida ou praguicida, produtos fitossanitários e defensivo agrícola.

Segundo Hayes (1989), pesticidas são definidos:

“(1) como qualquer substância ou mistura de substâncias designadas para prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer peste (insetos, roedores, nematóides, fungos, ervas daninhas, outras formas de vida de plantas ou animais terrestres e aquáticos, ou outros microrganismos, exceto vírus e bactérias, ou outros microrganismos que vivem no homem ou outros animais que o Administrador declare ser peste; e, (2) qualquer substância ou mistura de substâncias usadas como regulador de plantas, desfoliante ou desseccante”.

Segundo Falcão (2005) pesticidas são:

“substâncias ou misturas de substâncias de natureza química quando destinadas a prevenir destruir ou repelir direta ou indiretamente, qualquer forma de agente patogênico ou de vida animal ou vegetal que seja nociva a animais, plantas seus produtos e subprodutos e ao homem. Os pesticidas podem ser acidentalmente inalados, deglutidos ou absorvidos pela pele.

Podem ser classificados desde extremamente tóxicos (classe I A) até produtos de improvável ação nociva sob uso controlado. Os primeiros grupos de Pesticidas são organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, fumigantes e rodenticidas”.

Os pesticidas são o resultado do antigo desejo do homem de livrar-se das pragas que invadem seu modo de vida (MATTIOLI, 2005).

Segundo Houaiss (2001), defensivo agrícola é um produto químico, por vezes de elevada toxicidade, usado para defender ou prevenir plantações e pastos de pragas agrícolas; agrotóxico.

Quanto a produto fitossanitário, diz-se de um produto utilizado como medida sanitária para preservação ou defesa dos vegetais. Também denominado agroquímico ou agrotóxico (HOUAISS, 2001).

O termo agroquímico é entendido como um produto químico que será aplicado em campo para fins de produção agrícola, portanto, este termo pode ser usado para todos os produtos químicos, que são utilizados para fins agrícolas. A uréia, que é utilizada como adubo na agricultura, portanto, pode ser considerada um agroquímico.

Pelo fato do termo agrotóxico ser sinônimo dos vários outros termos e por ser utilizado nas legislações e nas publicações de Normas técnicas, como por exemplo a NBR 14029 (ABNT, 2003), sobre **Agrotóxico e afins – Validação de métodos analíticos**, entre muitas outras, foi o termo adotado neste trabalho.

3.1.2 Classificação

Segundo Mendes (1980), os agrotóxicos podem ser classificados, de acordo com a sua finalidade, em: inseticidas, formicidas, larvicidas, bernicidas, acaricidas, carrapaticidas,

moluscidas, nematicidas, rodenticidas, raticidas, repelentes, atraentes, esterilizantes, bactericidas, fungicidas, herbicidas, arbusticidas, desfolhantes, desflorantes, desseccantes, antibrotantes e reguladores de crescimento.

Os agrotóxicos são classificados, também, quanto à classe toxicológica, de acordo com Brasil (1992). Pode-se verificar esta classificação na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 Classificação toxicológica dos agrotóxicos

Classe	Toxicidade do produto	faixa
I	Extremamente tóxico	Vermelha
II	Altamente tóxico	Amarela
II	Medianamente tóxicos	Azul
IV	Pouco tóxicos	Verde

Fonte: BRASIL (1992)

Os herbicidas são a classe mais importante para este trabalho e, segundo Gelmini (1988), podem ser classificados de acordo com sua época de aplicação, seletividade, modo de ação e grupo químico.

Quanto ao grupo químico, Mendes (1980) classifica os herbicidas em:

- a) arsenicais orgânicos (arsenito de sódio);
- b) carbamatos (asulam, clorprofam);
- c) tiocarbamatos (bentiocarbe, butilato, molinato);
- d) compostos fenólicos (dinitrofenóis e clorofenóis);
- e) derivados de ácido fenoxiacético (2,4-D e 2,4,5-T);
- f) triazinas (ametrina, metribuzina, atrazina, simazina e outras);
- g) triazólios (aminotriazol);
- h) derivados da anilina (trifluralina, nitralina);
- i) derivados da uréia (carbutilato, diuron, monuron e outros);
- j) dipiridílios (diquat e paraquat); e,
- k) agentes desfolhantes (merfós)

Camargo, citado por Gelmini (1988), divide os herbicidas orgânicos em três classes químicas: herbicidas acíclicos, herbicidas homocíclicos e herbicidas heterocíclicos.

Os herbicidas acíclicos (CLASSE I) compreendem os grupos: haletos; álcoois; aldeídos; ácidos alifáticos (ácido acético, ácido propiônico, ácido octanóico, ácido carbâmico, carbamatos, tiocarbamatos, ditiocarbamatos, organoarseniacaais e aminoácidos fosforados); ésteres fosforados; amidas alifáticas (acetamidas, propionamidas, pentanamidas e organossulfanamidas); uréias e aciclônicos.

Os herbicidas homocíclicos (CLASSE II) compreendem os fenóis; benzenoaminas; benzonítricas; ácidos homociclocoarboxílicos (ácido benzóico, ácido fluorenóico, ácido fenilacético, ácido fenoxialifático, ácido fenoxiacético, ácido fenoxipropiônico, ácido fenoxibutírico e ácido benzonocicarboxílico); amidas homocíclicas (benzenamidas e amidas homocicloalifáticas); e, éteres de difenila.

Os herbicidas heterocíclicos (CLASSE III) compreendem os azóis; azinas (monoazinas, diazinas, uracilas e triazinas); tiazinas; azepinas; ciclônicos; e, heterobiciclos.

Segundo Laca-Buendía, citado por Gelmini (1988), os herbicidas inorgânicos são:

- a) arsenicais: trióxido de arsênio, arsenato de sódio, arsenato de cálcio;
- b) clorados: clorato de sódio, cloreto de sódio, cloreto de mercúrio e cloreto de potássio;
- c) boratados: borato de sódio;
- d) azufados: ácido sulfúrico, sulfato de amônio, sulfato de cobre e sulfato ferroso; e,
- e) nitratos: nitrato de cobre, nitrato de sódio, nitrato de amônio.

Quanto ao mecanismo de ação, EMBRAPA (2005) classifica os herbicidas em: inibidores de enzima acetil-coenzima-A Carboxilase, inibidores de enzima acetolactato sintase, hormonais – mimetizadores de auxina, inibidores de síntese de caroteno, inibidores de divisão celular, inibidores de enzima enol-piruvil-shiquimato-fosfato sintase, inibidores de fotossíntese, inibidores da enzima glutamina sintetase e inibidores da enzima protoporfirinogenio oxidase.

Os grupos químicos de maior interesse para o estudo são: as trazinas (ametrina), dimetiluréia (tebutiurum), acíclico ou alifático (glifosato) e organoarsenicais (MSMA).

3.1.3 Formulações

As formulações de agrotóxico são classificadas, conforme ABNT (1997b), de acordo com sua facilidade de diluição (em água ou solventes orgânicos), para aplicação direta, para tratamento de sementes e formulações especiais. Os tipos de formulações de agrotóxicos para diluições em água são: suspensão de encapsulado (CS), concentrado dispersível (DC), concentrado emulsionável (EC), emulsão de água em óleo (EO), emulsão de óleo em água (EW), microemulsão de água em óleo (MEO), microemulsão de óleo em água (MEW), suspensão concentrada (SC), suspo/suspensão de encapsulado (SCS), suspo/emulsão (SE), granulado solúvel (SG), concentrado solúvel (SL), pó solúvel (SP), tablete (TB), granulado dispersível (WG), e pó molhável (WP).

As formulações para diluições em solventes orgânicos são: suspensão concentrada dispersível em óleo (OF), solução miscível em óleo (OL) e pó dispersível em óleo (OP).

As formulações para aplicação direta são: granulado encapsulado (CG), pó seco (DP), líquido para pulverização eletrostática/eletrodinâmica (ED), granulado (GR), óleo para pulverização/espalhante (SO), suspensão ultrabaixo volume (SU), ultrabaixo volume (UL) e microgranulado (MG).

As formulações para tratamento de sementes são: pó para tratamento a seco de sementes (DS), emulsão para tratamento de sementes (ES), suspensão concentrada para tratamento de sementes (FS), solução para tratamento de sementes (LS), pó solúvel para tratamento de sementes (SS), pó para preparação de pasta em óleo (WO) e pó para preparação de pasta em água (WS).

Quanto às formulações especiais, têm-se: aerossol (AE), fumigante (FU) [pastilha fumigante (FD), vela fumigante (FK), cartucho fumigante (FP), bastonete fumigante (FR), tablete

fumigante (FT) e granulado fumigante (FVV)], gás liquefeito sob pressão (GA), gerador de gás (GE), concentrado para termonebulização (HN), concentrado para nebulização a frio (KN), laca (LA), bastonete vegetal (PR), pasta (PA), isca (RB) [iscas de grãos (AB), iscas de blocos (BB), iscas granuladas (GB), iscas em placas (PB) e iscas em aparas (SB)];e, produtor de vapor (VP).

Segundo Daldin (2003), o desenvolvimento de novas formulações é fundamental para a introdução de embalagens com menor impacto ambiental no mercado, pois cada tipo de formulação exige o uso de embalagens específicas. Assim sendo, pode-se verificar, na tabela 3.1, os principais tipos de formulação e as embalagens necessárias para o seu envasamento.

TABELA 3.2 Formulação x Embalagens mais comuns dos agrotóxicos

Formulação	Sigla	Embalagens mais comuns
Pó seco	DP	Sacos plásticos ou metalizados + caixa de cartolina
Pó molhável	WP	Sacos plásticos ou metalizados + caixa de cartolina
Pó solúvel	SP	Sacos plásticos ou metalizados + caixa de cartolina
Grânulos	GR	Sacos plásticos ou metalizados + caixa de cartolina Papel multifoliado + plástico metalizado Balde de metal + saco plástico
Concentrado emulsionável	EC	Vidro Balde de metal + resina epoxi Plástico = COEX / PET
Concentrado solúvel	SL	Plástico - PEAD
Solução concentrada	SC	Plástico - PEAD
Grânulos dispersíveis	WG	Sacos plásticos – PVA
Ultra baixo volume	UL	Plástico – PEAD - COEX

Fonte: DALDIN (2003)

Segundo Daldin (2003), é o tipo de formulação que determina o tipo de embalagem, ou seja, a alteração do tipo da embalagem (material de fabricação) somente deve ocorrer em acordo com a nova formulação do produto fitossanitário.

3.1.4 Herbicidas: ametrina, glifosato, MSMA e tebutiuram

As características químicas dos herbicidas ametrina, glifosato, MSMA e tebutiuram são aqui descritas.

3.1.4.1 Ametrina

Pertence à classe dos herbicidas triazinas, seu nome oficial é 2-etilamino-4-isopropilamino-6-metil-1,3,5-triazina. Apresenta fórmula molecular $C_9H_{17}N_5S$ e fórmula estrutural apresentada na FIGURA 3.1. Sua massa molar é de $227,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Não é inflamável, não é corrosivo e hidrolisa-se em meio ácido e básico (BRASIL, 1988a).

Quanto às suas características físicas é encontrada no estado sólido, em pó, de cor branco ou bege, quando está na forma de produto técnico¹. Apresenta odor característico, ponto de fusão entre $84 - 86^\circ\text{C}$ (produto puro) (BRASIL, 1988a).

O ponto de ebulição da ametrina é $39,8^\circ\text{C}$ (CARLO ERBA, 1995).

Apresenta solubilidade nos seguintes solventes: em água – 185 mg/L ; em acetona – 500 g/L ; em diclorometano – 600 g/L ; em hexano – 14 g/L ; em metanol – 450 g/L ; e, em tolueno – 400 g/L (BRASIL, 1988a).

¹ “substância obtida diretamente das matérias-primas, por um processo de manufatura (química, físico ou biológico), cuja composição contém porcentagens definidas do ingrediente ativo, impurezas e aditivos” (ABNT, 1997b).

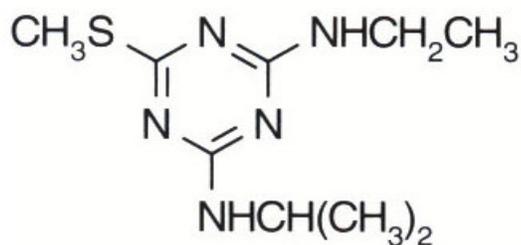


FIGURA 3.1 Fórmula Estrutural da Ametrina - Fonte: ANVISA (2004)

Apresenta estabilidade à luz, calor e umidade. A 20 °C e pH=1 ocorre 50 % de perda por hidrólise em 32 dias; e, em pH=13 ocorre 50 % de perda por hidrólise após mais de 200 dias (ABNT, 1989).

Quanto aos dados toxicológicos, tem-se: DL 50 oral, em ratos, 1100-1750 mg.kg⁻¹; DL 50 dérmica, em ratos, maior que 3100 mg.kg⁻¹; e, a classe toxicológica do produto técnico é III, medianamente tóxica (BRASIL, 1988a).

3.1.4.2 Glifosato

O glifosato é um princípio ativo de herbicida, derivado da glicina, no estado físico de solução aquosa concentrada. Seu nome oficial é N-(fosfonometil)glicina, com fórmula molecular C₃H₈NO₅P e fórmula estrutural apresentada na FIGURA 3.2. Sua massa molar é de 169,1 g.mol⁻¹, teor de água entre 31-33 % m/m, estabilidade ao calor, luz e umidade. É pouco estável a ácidos e álcalis e, é corrosivo ao ferro e aço galvanizado. Quanto às suas características físicas, é encontrado no estado físico líquido, de coloração incolor, odor característico, densidade a 20 °C de 1,208 g.cm⁻³. É solúvel em água a 20°C na proporção de 12 g.L⁻¹ e insolúvel em acetona e etanol. Não é inflamável (BRASIL, 1988b).

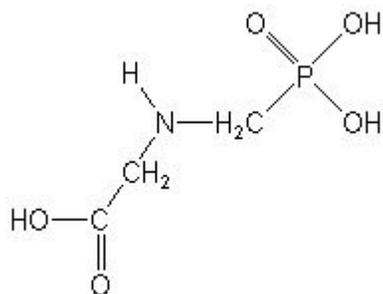


FIGURA 3.2 Fórmula Estrutural do Glifosato - Fonte: ANVISA (2004)

Quanto aos dados toxicológicos tem DL 50 oral, testado em ratos, de 2000 mg.kg⁻¹ e DL dermal (coelhos) de 7940 mg.kg⁻¹. Está na classe toxicológica IV, dos herbicidas pouco tóxicos (BRASIL, 1988b).

3.1.4.3 MSMA – Metilarsonato Monossódico

O MSMA (metilarsonato monossódico, ou metano arseniato ácido monossódico), faz parte do grupo químico dos herbicidas aciclícos, apresentando a fórmula estrutural, mostrada na FIGURA 3.3. Sua massa molar é de 162 g.mol⁻¹, com estabilidade ao calor, luz e umidade e instabilidade aos álcalis e ácidos. Não é corrosivo ao ferro, borracha e a maioria dos plásticos (BRASIL, 1988b).

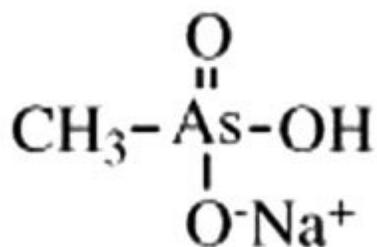


FIGURA 3.3 Fórmula Estrutural do MSMA - Fonte: ANVISA (2004)

Apresenta a fórmula molecular $\text{CH}_4\text{AsNaO}_3$ (MINISTÉRIO ... , 2005).

Quanto às características físicas, é encontrado no estado físico sólido, cristalino, incolor e odor característico. Não é inflamável, apresenta ponto de fusão entre 113-116 °C e a seguinte solubilidade nos solventes mais comuns:

- água à 20 °C: 1,4 kg/L (sal anidro);
- metanol: solúvel; e,
- insolúvel na maioria dos solventes orgânicos.

Quanto aos dados toxicológicos, sua dose letal 50 oral para ratos albinos jovens é de 900 mg.kg⁻¹, portanto, pertence à classe toxicológica II, produto altamente tóxico (BRASIL, 1988b).

3.1.4.4 Tebutiurom

É um herbicida, cujo nome oficial é 1-(5-tercio-butil-1,3,4-tiadiazol-2-ii)- 1,3-dimetiluréia. Apresenta fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}$, massa molar: 228,31 g.mol⁻¹ e fórmula estrutural apresentada na FIGURA 3.4. Tem teor de água de 0,15 %. E não é corrosivo. Apresenta estabilidade ao calor, luz, umidade e ácidos. Hidrolisa-se em soluções altamente alcalinas e, segundo ABNT (1990), hidrolisa-se em meio fortemente alcalino, em temperatura alta.

Quanto às suas características físicas é apresentado em estado físico sólido quando está na forma de produto técnico. Apresenta cor branca cristalina, odor característico, ponto de fusão entre 161,5 °C a 164 °C, solubilidade em água 2,5 g.L⁻¹, acetona 70 g.L⁻¹ e metanol 70 g.L⁻¹. Não é inflamável (BRASIL, 1988a).

O ponto de ebulição do tebutiurom é de 61,2 °C (CARLO ERBA, 1995)

Quanto aos dados toxicológicos, apresenta DL 50 oral (ratos): 644 mg.kg⁻¹, DL 50 dérmica (coelhos): 200 mg.kg⁻¹ e a classe toxicológica do produto técnico é a II (altamente tóxica) (BRASIL, 1988a).

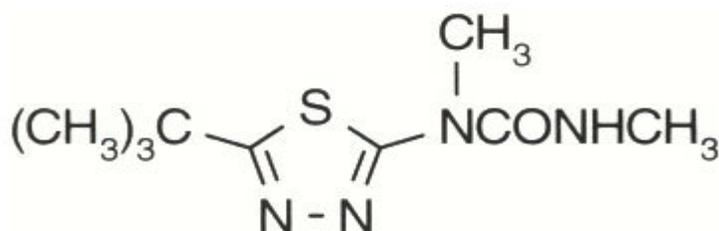


FIGURA 3.4 – Fórmula Estrutural do Tebutiuram - Fonte: ANVISA (2004)

3.2 Embalagens

Nesta seção estão descritos as características das embalagens dos agrotóxicos, os tipos existentes no mercado e o problema do descarte inadequado das mesmas.

3.2.1 Problema das embalagens para o ambiente

O consumo de agrotóxicos no Brasil teve um aumento significativo desde 1964. De acordo com Campanhola e Bettioli (2002), houve um aumento de 16 mil toneladas em 1964 para 60,2 mil toneladas em 1991, enquanto a área ocupada, pela agricultura, expandiu de 28,4 mil para 50,0 milhões de hectares, no mesmo período. Com esta informação infere-se que foi necessário aplicar quantidade maior de agrotóxico para se ter um efeito semelhante a um período anterior. Pode-se notar que, no ano 1991, consumiu-se quase quatro vezes mais agrotóxico que no ano de 1964, enquanto que a área de aplicação, aumentou, mas não chegou ao dobro de sua expansão. Este efeito pode ser explicado, também, pela modernização para a produção na agricultura.

Segundo Campanhola e Bettioli (2002), desde a década de 60, sucessivos programas governamentais foram estabelecidos com o objetivo de viabilizar a implantação de um modelo de modernização na agricultura. Ocorreu um expressivo investimento financeiro, visando a aumentar a produtividade mas, por outro lado, o processo de intensificação da agricultura, tornou-a dependente de insumos externos, como utilização de sementes de variedades melhoradas, da mecanização, de fertilizantes e dos agrotóxicos.

O uso intensivo de agrotóxicos aumenta a dependência do seu uso, pois provoca desequilíbrios biológicos que eliminam os inimigos naturais das pragas e doenças de plantas e animais, favorecendo à reincidência de altas populações das pragas e patógenos (ressurgência), assim como, ao aparecimento de novas pragas que anteriormente estavam sob o controle natural (CAMPANHOLA e BETTIOLI, 2002).

A utilização excessiva de agrotóxicos, também, gera dano à saúde das pessoas que manipulam e aplicam os agrotóxicos no campo. Há, ainda, se mal usados, um maior potencial para o desenvolvimento da resistência das pragas, dos fitopatógenos e das plantas invasoras aos agrotóxicos, que resulta na necessidade de se utilizar agrotóxicos em doses mais elevadas, ou de se misturar agrotóxicos, ou, ainda, de se elevar a frequência das pulverizações, aumentando ainda mais o seu potencial de dano ao homem e ao ambiente (CAMPANHOLA e BETTIOLI, 2002).

Em decorrência da necessidade de um consumo maior de agrotóxicos no país, um volume maior de embalagens, para estes produtos, está sendo gerado e, como consequência disto, a existência de embalagens no campo passou a ser observada.

Segundo Catarinacho (2002), no ano 2000 foram comercializadas no Brasil cerca de 130 milhões de embalagens, totalizando 27.000 toneladas. Deste montante, cerca de 1,42 % foram embalagens metálicas, 29,89 % de PEAD, 6,01 % de PET, 13,12 % de COEX, 31,71 % de sacos plásticos, 1,37 % sacos de papel, 8,46 % sacos aluminizados, 1,04 % são cartuchos, 6,89 % caixas coletivas de papelão e 0,08 % caixas coletivas plásticas.

O descarte inadequado das embalagens de agrotóxicos apresenta um potencial poluidor e, quando contaminadas, os riscos ao ambiente são maiores.

“A poluição ambiental causada por embalagens vazias de agrotóxicos é um dos problemas mais visíveis das comunidades rurais, pois, afeta a economia rural, agredindo à natureza e à saúde humana pela contaminação dos solos, mananciais de água e do lençol freático. O principal motivo para a destinação final correta para as embalagens vazias dos produtos fitossanitários é diminuir o risco para a saúde das pessoas e da contaminação do ambiente” (CATARINACHO, 2002)”.

Segundo IBAMA (2004), para a solução do problema das embalagens foi criado em 1992 o “Programa Nacional de Recolhimento e Destinação Final Adequada de Embalagens Vazias de Agrotóxicos”, sob a coordenação do IBAMA, contando com a participação de vários órgãos federais e estaduais ambientais (MMA), agricultura (MAPA) e saúde (ANVISA), além do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola-SINDAG, das associações de empresas fabricantes de agrotóxicos-AENDA e ANDEF, da Associação Nacional dos Distribuidores de Defensivos Agrícolas-ANDAV e Organização das Cooperativas Brasileiras-OCB, dentre outros.

O primeiro projeto piloto sobre destinação final de embalagens vazias foi implantado no Município de Guariba/SP, em agosto de 1993 com a participação da ANDEF, SINDAG, AEASP e COPLANA, sob a supervisão da CETESB (ANDEF, 2005)

Atualmente o inpEV é responsável pela destinação final de embalagens vazias. O Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias (inpEV) é uma entidade sem fins lucrativos criada para gerir o sistema de destinação final de embalagens vazias de agrotóxicos. O instituto foi fundado em 14 de dezembro de 2001, entrou em funcionamento em março de 2002 e representa a indústria fabricante de produtos fitossanitários em sua responsabilidade de conferir a correta destinação final às embalagens vazias destes produtos utilizados na agricultura brasileira. Foi criado após a instauração da Lei 9.974/00 (BRASIL, 2000c) que disciplina o recolhimento e destinação final das embalagens dos produtos fitossanitários. A Lei divide responsabilidades a todos os agentes atuantes na produção agrícola do Brasil, ou seja, agricultores, canais de distribuição, indústria e poder público (inpEV, 2005b).

3.2.2 Tipos de Embalagens

Os tipos de embalagem para agrotóxicos variam com a forma em que os diferentes produtos são apresentados no mercado (líquida, granulada, pó, pó molhável, gás, pasta, pastilha, tablete, cartucho, gel, bastão, etc.).

Segundo AEASP (1992), as embalagens podem ser classificadas como rígidas, flexíveis, coletivas e grandes embalagens. As embalagens rígidas têm como matéria-prima, vidro, metal (aço, folha de flandres ou alumínio); plástico (polietileno de alta densidade – PEAD, polietileno co-extrudado multicamada – COEX ou polietileno tereftalato – PET) e fibrolata. As embalagens rígidas podem conter líquidos (miscíveis – dispersíveis em água ou imiscíveis – não dispersíveis em água), aerossóis auto-propelentes, gases liquefeitos e granulados.

Quanto às embalagens flexíveis, são compostas por papelão; papel multifolhado; cartolina (celulose); plástico (polietileno de baixa densidade – PEBD). Podem ser mistas, de papel e plástico metalizado; papel e alumínio plastificado ou papel plastificado (AEASP, 1992).

De acordo com a Norma 14935 (ABNT, 2003), os tipos de embalagens de agrotóxico são definidos como:

“Embalagem não lavável: embalagens vazias que acondicionam formulações de agrotóxicos não miscíveis nem dispersíveis em água, ou não a utilizam como veículo de pulverização, e que não podem, portanto, ser lavadas conforme estabelecido na NBR 13968 [ABNT (1997a)]. Incluem-se nesta definição as embalagens flexíveis contaminadas e as embalagens secundárias não contaminadas, rígidas ou flexíveis.

“Embalagem não lavada: embalagens vazias não laváveis e embalagens, que, embora sejam laváveis, por terem contido formulações de agrotóxicos miscíveis ou dispersíveis em água, não foram

adequadamente lavadas, conforme estabelecido na NBR 13968 [ABNT (1997a)]

“Embalagem rígida: embalagens confeccionadas com material rígido compreendendo as embalagens metálicas, plásticas, de vidro, fibrolatas, de fibra aglomerada ou de outro material rígido.

“Embalagem flexível: embalagens tais como sacos ou saquinhos plásticos, de papel, metalizados, mistos ou de outro material flexível; embalagens montáveis compreendendo as caixas de papelão e os cartuchos de cartolina; embalagens termomoldáveis.

“Embalagem primária: embalagens rígidas ou flexíveis que entram em contato com as formulações de agrotóxicos e como tal são enquadradas nas legislações e normas específicas para sua destinação.

“Embalagem secundária: embalagens rígidas ou flexíveis que acondicionam embalagens primárias não entram em contato direto com as formulações de agrotóxicos, sendo consideradas embalagens não contaminadas e não perigosas (...).”

De acordo com a ABNT (2003), as embalagens flexíveis secundárias são consideradas embalagens não laváveis e as embalagens rígidas secundárias têm destinação de embalagens lavadas conforme ABNT (2001).

As embalagens coletivas, segundo o inpEV (2002), consideradas secundárias, uma vez que não entram em contato direto com a formulação do produto, são, geralmente, de papelão ou plástico e, basicamente, utilizadas para o transporte e acondicionam os demais tipos de embalagens. As embalagens coletivas podem acondicionar vidro (para líquidos) e cartuchos de cartolina (para sólidos: pós e granulados) (AEASP, 1992).

Cabe ressaltar a presença das grandes embalagens retornáveis. São reabastecíveis e reutilizáveis, apresentam diferentes tamanhos, geralmente acima de 200 litros, são confeccionadas em aço inoxidável ou plástico de alta resistência e sua utilização encontra-se, também, na dependência de grande usuário final, como exemplo, as usinas de açúcar. Essas grandes embalagens são classificadas em retornáveis para re-enchimento (“farm-pack”, “trok-tank”, “u-turn” e “compact”) e tanques fixos re-abastecíveis (“Bulk”), AEASP (1992).

As embalagens hidrossolúveis são feitas de um material conhecido como PVA, ou Álcool Poli Vinílico, possuindo grande resistência mecânica, similar ao polietileno e, totalmente solúvel em água. Desta forma é possível diminuir a exposição do aplicador ao produto, já que ele não precisa abrir a embalagem para preparar a calda. Além disso, esse tipo de embalagem facilita a dosagem, pois já contém a quantidade exata do produto para a aplicação na lavoura. Este tipo de embalagem elimina o problema da destinação final, prevista pela Lei Federal 9974, de 2000, regulamentada pelo Decreto 4074/02, que institui as obrigações à indústria, revendas e produtores rurais e punições para quem desobedece-la (ESTEVES, 2004).

3.2.3 Características da “embalagem ideal”

Segundo Decreto 4.074 (BRASIL, 2002), embalagem é um invólucro, recipiente ou qualquer forma de acondicionamento, removível ou não, destinado a conter, cobrir, empacotar, envasar, proteger ou manter os agrotóxicos, seus componentes e afins.

Segundo AEASP (1992), as exigências para acondicionar formulações líquidas de agrotóxicos não são satisfeitas por qualquer embalagem. As características ideais das embalagens rígidas para acondicionamento de formulações líquidas são:

- resistente a impactos;
- não reativa;
- impermeável à trocas gasosa/umidade;
- não adsorvente;
- transparente;

- incombustível;
- leve;
- durável;
- facilmente litografável (fácil impressão);
- litografia indelével;
- formato ideal: cônica;
- abertura ampla;
- totalmente esgotável;
- fecho inviolável: de fácil abertura por adultos e de difícil abertura por crianças;
- fechamento eficiente após aberto;
- fácil enchimento;
- facilmente reciclável; e,
- barata/custo compatível.

O art. 44º, do Decreto 4.074 (BRASIL, 2002), versa:

“As *embalagens dos agrotóxicos e afins* deverão atender aos seguintes requisitos:

I – ser projetadas e fabricadas de forma a impedir qualquer vazamento, evaporação, perda ou alteração de seu conteúdo e de modo a facilitar as operações de lavagem, classificação, reutilização, reciclagem e destinação final adequada;

II – ser imunes à ação de seu conteúdo ou insuscetíveis de formar com ele combinações nocivas ou perigosas;

III – ser resistentes em todas as suas partes e satisfazer adequadamente às exigências de sua normal conservação;

IV – ser providas de lacre ou outro dispositivo, externo, que assegure plena condição de verificação visual da inviolabilidade da embalagem; e,

V – as embalagens rígidas deverão apresentar, de forma indelével e irremovível, em local de fácil visualização, exceto na tampa, o

nome da empresa titular do registro e advertência quanto ao não aproveitamento da embalagem.

“§ **único** – As embalagens de *agrotóxicos e afins*, individuais ou que acondicionam um conjunto de unidades, quando permitirem o empilhamento, devem informar o número máximo de unidades que podem ser empilhadas”.

Entende-se como titular de registro a pessoa física ou jurídica que detém os direitos e as obrigações conferidas pelo registro de um agrotóxico, componente ou afim. Este indivíduo é responsável pela embalagem.

3.2.4 Inter-relações de matérias primas

A AEASP (1992) relacionou as matérias-primas utilizadas para a fabricação de embalagens de agrotóxicos e verificou que, as embalagens rígidas para o acondicionamento de formulações líquidas são fabricadas a partir da utilização de matérias primas, que podem agredir e serem agredidas pelos componentes, ditos inertes, das formulações ou pelo próprio ingrediente ativo. Na TABELA 3.3 apresentam-se as matérias-primas vidro, metal e plástico e as suas inter-relações, com as embalagens para agrotóxicos.

TABELA 3.3 Relação matéria prima das embalagens x interação com as formulações de agrotóxico

Matéria prima	Interação com as formulações de agrotóxicos
VIDRO	Matéria prima inerte; não reativa; não agride nem é agredida/formulação; impermeável aos solventes orgânicos/formulações.
METAL	matéria prima reativa; agride e é agredida/formulações*; necessita de revestimento de proteção com resinas adequadas às formulações; impermeável aos solventes orgânicos.
PLÁSTICO	agredido por certos solventes orgânicos; é adsorvente; permeável aos solventes orgânicos voláteis**.

*Agride – alterando as características físicas e químicas das formulações e é agredida pelas formulações, enferrujando e provocando vazamentos nos pontos de costura, solda e recravagem.

**É permeável aos solventes orgânicos voláteis, permitindo trocas gasosas e umidade, prejudiciais às características físicas e químicas das formulações.

Fonte: AEASP (1992)

3.2.5 Vantagens e desvantagens das embalagens quanto ao tipo

As vantagens e desvantagens das embalagens quanto a sua constituição estão apresentadas na TABELA 3.4.

TABELA 3.4 Tipos de embalagens de agrotóxico x vantagens e desvantagens

Tipo de embalagem	Vantagens	Desvantagens
Metálicas	<ul style="list-style-type: none"> –leves/menor volume; –resistente a impactos (em parte); –impressão litográfica boa; –não absorvem umidade; –impermeáveis a trocas gasosas; e, –recicláveis 	<ul style="list-style-type: none"> –reativas (necessitam de revestimento); –opacas e oxidáveis; –revestimento interno frágil a impactos e falhas na costura; –adsorventes (o revestimento); –fechamento precário; –produzem centelha; –sujeitas ao envelhecimento, a perfuração e a vazamento.
Plásticas Rígidas	<ul style="list-style-type: none"> –leves/menor volume; –não oxidáveis; –não produzem centelha; e, –resistentes a impactos. 	<ul style="list-style-type: none"> –opacas (com exceção do PET); –reativas a certas formulações; –adsorventes e absorvem umidade; –muito atrativas; e, –permeáveis a trocas gasosas (exceto COEX) e reciclagem problemática.
Vidro	<ul style="list-style-type: none"> –transparentes; –não reativas e não oxidáveis; –impermeáveis a trocas gasosas; –não adsorventes; –não absorvem umidade; –fechamento; –boa impressão em “silk-screen”; –resistentes ao envelhecimento; –não produzem centelhas; e, recicláveis. 	<ul style="list-style-type: none"> –frágeis (necessitam de acondicionamento extra); –pesadas (oneram o custo do transporte); –volumosas; e, –limitação de capacidade.

Fonte: AEASP (1992)

3.2.6 Embalagens não laváveis

Segundo o inpEV (2002), as embalagens não laváveis são todas as embalagens flexíveis e aquelas embalagens rígidas que não utilizam água como veículo de pulverização. Incluem-se nesta definição as embalagens secundárias não contaminadas rígidas ou flexíveis.

As embalagens flexíveis são sacos de plástico, de papel, metalizado, misto ou de outro material flexível (inpEV, 2002).

Segundo Catarinacho (2002), as embalagens flexíveis são as caixas coletivas feitas de papelão, cartuchos de cartolina, fibrolatas e as barricas de fibra. Os seguintes cuidados devem ser tomados:

- a) acondicionamento em sacos plásticos padronizados;
- b) armazenamento das embalagens vazias na propriedade até sua devolução;
- c) transporte e devolução das embalagens vazias, com suas respectivas tampas e rótulos, para a unidade de recebimento indicada na Nota Fiscal pelo canal de distribuição, no prazo de até um ano, contado da data de sua compra; e,
- d) manutenção dos comprovantes de entrega das embalagens pelo usuário, para fins de fiscalização no período de um ano para os comprovantes de entrega das embalagens e dois anos para a receita agrônômica e a nota fiscal de compra do produto.

As embalagens rígidas, que não utilizam água como veículo de pulverização, são as embalagens de produtos para tratamento de semente, Ultra Baixo Volume (UVB) e embalagens de formulações oleosas (inpEV, 2002).

As embalagens secundárias referem-se às embalagens rígidas ou flexíveis que acondicionam embalagens primárias, não entram em contato direto com as formulações de agrotóxicos, sendo consideradas embalagens não contaminadas e não perigosas, tais como caixas coletivas de papelão, cartuchos de cartolina, fibrolatas e as embalagens termomoldáveis. Também devem ser devolvidas (inpEV, 2002)

3.2.7 Embalagens laváveis

Segundo o inpEV (2002), as embalagens laváveis são rígidas (plásticas, metálicas e de vidro) e acondicionam formulações líquidas de agrotóxicos para serem diluídas em água.

O art. 6º do Decreto 4.074 (BRASIL, 2002), versa:

“§ 4º. As embalagens rígidas que contiverem formulações miscíveis ou dispersíveis em água deverão ser submetidas pelo usuário à operação de *tríplice lavagem*, ou *tecnologia equivalente*, conforme normas técnicas dos órgãos competentes e orientação constante de seus rótulos e bulas”.

A norma técnica de procedimento de lavagem de embalagem rígida vazia de agrotóxico é a NBR 13.968 (ABNT, 1997a).

Para as embalagens que necessitam do procedimento da tríplice lavagem, o inpEV (2002) dá algumas recomendações ao agricultor, para o melhor aproveitamento dos agrotóxicos:

1. a aplicação de um produto fitossanitário: deve ser planejada de modo a evitar desperdícios e sobras. Para isto, é necessária a ajuda de um engenheiro agrônomo para calcular a dose a ser aplicada em função da área a ser tratada;

2. quanto à sobra da calda no tanque do pulverizador:

- volume da calda deve ser calculado, adequadamente, para evitar grandes sobras no final de uma jornada de trabalho;
- pequeno volume de calda que sobrar no tanque do pulverizador deve ser diluído em água e aplicado nas bordaduras da área tratada ou nos carreadores;
- se o produto que estiver sendo aplicado for um herbicida, o repasse em áreas tratadas poderá causar fitotoxicidade e deve ser evitado; e,
- nunca jogar sobras ou restos de produtos em rios, lagos ou demais coleções de água; e,

3. quanto à sobra do produto concentrado:

- o produto concentrado deve ser mantido em sua embalagem original;
- certificar-se de que a embalagem seja fechada adequadamente; e,
- armazenar a embalagem em local seguro.

3.3 Pré-tratamento para embalagens de agrotóxicos

O procedimento de lavagem sob pressão e de tríplice lavagem são procedimentos prévios para a descontaminação da embalagem e para o destino adequado das mesmas (inpEV, 2002).

3.3.1 Lavagem sob pressão

Segundo o inpEV (2002), este procedimento somente pode ser realizado em pulverizadores com acessórios adaptados para esta finalidade ou equipamentos externos desenvolvidos para este fim. Devem ser adotadas as etapas:

- a) encaixar a embalagem vazia no local apropriado do funil instalado no pulverizador;
- b) acionar o mecanismo para liberar o jato de água;
- c) direcionar o jato de água para todas as paredes internas da embalagem por 30 segundos;
- d) a água de lavagem deve ser transferida para o interior do tanque do pulverizador; e,
- e) inutilizar a embalagem plástica ou metálica, perfurando o fundo.

O inpEV (2002), também, recomenda alguns cuidados para a lavagem das embalagens:

- as operações da tríplice lavagem ou lavagem sob pressão devem ser realizadas pelo usuário na ocasião do preparo da calda, imediatamente após o esvaziamento da embalagem, facilitando, assim, sua remoção;
- somente utilizar água limpa para realizar a lavagem das embalagens;
- este procedimento não se aplica às embalagens flexíveis, como: sacos plásticos, sacos aluminizados, sacos multifoliados e às embalagens rígidas contendo formulações não miscíveis em água;
- na execução das operações de lavagem das embalagens, deve-se utilizar sempre os mesmos equipamentos de proteção individual (EPI) exigidos para o cuidado da calda;
- tomar cuidado ao perfurar o fundo das embalagens para não danificar o rótulo das mesmas, facilitando, assim, a sua identificação posterior; e,

- embalagens rígidas não laváveis: mantê-las intactas, adequadamente tampadas e sem vazamentos.

3.3.2 Tríplice lavagem

Segundo o inpEV (2002), as embalagens rígidas vazias, que contiverem formulações líquidas de agrotóxicos dispersíveis em água, podem ser adequadamente lavadas, através da tríplice lavagem.

Tríplice lavagem é o procedimento que implica em enxaguar internamente três vezes a embalagem vazia. Este processo deverá ser executado imediatamente após o esvaziamento da embalagem, durante o preparo da calda, porque, os restos do produto poderão secar dentro das embalagens e dificultar ou mesmo impedir a sua retirada. Com isso, o usuário tem a oportunidade de utilizar o líquido da lavagem na pulverização e não desperdiçar o produto, por vezes de custo elevado (inpEV, 2002).

O inpEV (2002) afirma que, após este procedimento, a embalagem está devidamente lavada e passível de destinação final adequada. O procedimento da tríplice lavagem das embalagens consiste em:

- a) esvaziar completamente o conteúdo da embalagem no tanque do pulverizador;
- b) adicionar água limpa à embalagem até $\frac{1}{4}$ do seu volume;
- c) tampar bem a embalagem e agitá-la por 30 segundos;
- d) despejar a água de lavagem no tanque do pulverizador;
- e) repetir esta operação 3 vezes; e,
- f) inutilizar a embalagem plástica ou metálica, perfurando o fundo.

Nos Estados Unidos existe um programa da ACRC (Agricultural Container Recycling Council) para a reciclagem de embalagens de pesticidas, em que fazendeiros e aplicadores agrícolas participam deste programa para retirar as embalagens do campo (ACRC, 2005). O ACRC promove os programas de coleta e reciclagem, trabalhando em conjunto com o governo

federal, estadual e agências locais; promove material de treinamento, em inglês e espanhol, para os procedimentos de enxágüe e inspeção de embalagens; transporte para coleta e para a recicladora; e, conduz pesquisas para identificação e uso das embalagens de agrotóxicos limpas (STEVEN e SCOTT, 2005).

Na Bélgica, o Instituto Phytofar realizou, no ano de 2003, uma campanha de sucesso na coleta de embalagens vazias de agrotóxicos (PHYTOFAR, 2005).

No Canadá, as embalagens plásticas vendidas em 2003 totalizaram 7,3 milhões, um aumento de 7 % desde 2002, e o volume total de produto vendido em embalagens retornáveis (a granel) aumentaram 18 % (CROPLIFE, 2005).

Na Alemanha, o sistema de retorno e reciclagem de embalagens de pesticidas é de responsabilidade da Association of Companies of Agriculture Industry (IVA). As indústrias de pesticidas assumem os custos de coleta, controle, logística e reciclagem das embalagens (RIGK, 2005).

Na França também há um programa de eliminação de embalagens vazias, visando à segurança para o ambiente e à conformidade com os regulamentos (ADIVALOR, 2005).

No Brasil existe uma Lei específica para o destino das embalagens de agrotóxicos. No ano de 2004 foram colocadas 27900 toneladas de embalagens no mercado (RANDO, 2004), O Estado do Paraná é o estado brasileiro que mais recolhe embalagens e que tem mais unidades de recebimento.

Segundo o inpEV (2005b), no Brasil foram coletadas 3.767.6000 embalagens em 2002, 7.855.007 embalagens em 2003 e 14.824.839 embalagens em 2004 e a evolução do recolhimento de embalagens vazias pode ser observada na Figura 3.5.

Embalagens Recolhidas por Ano

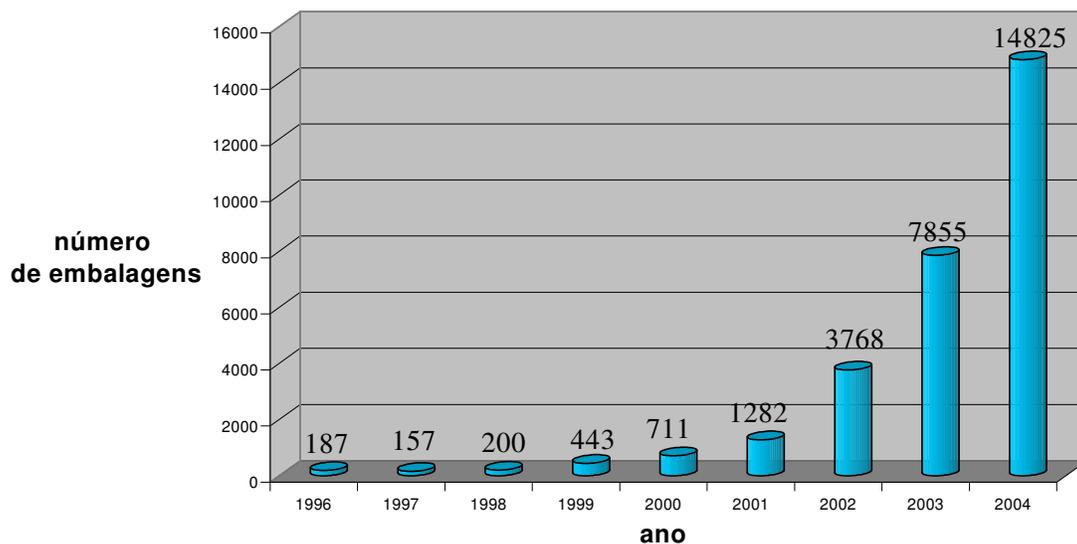


FIGURA 3.5 Embalagens recolhidas ano a ano pelo inpEV - Fonte: inpEV (2003 e 2005b)

Alguns trabalhos foram feitos para verificar o efeito da tríplice lavagem na contaminação residual de embalagens de agrotóxicos. Dentre eles, Brioschi, Baptista e Baptista (1995) estudaram o efeito das operações de tríplice lavagem na contaminação residual de embalagens de vidro e de PET dos inseticidas Fenvalerato, endossulfan e lambda-cialotrina e analisaram a quarta água de lavagem de embalagens de um litro. O limite de detecção foi de $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ e a prova em branco mostrou que o método estava altamente adequado para os inseticidas estudados. Os resultados estão transcritos na TABELA 3.5.

TABELA 3.5 Percentagem de remoção de fenvalerato, endosulfan e lambda-cialotrina

Inseticida (princípio ativo)	Tipo de embalagem	Nome comercial	Concentração do princípio ativo (g.L⁻¹)	Percentagem de remoção (%)
Fenvalerato	vidro	Sumicidin 200	200	99,99895
Endosulfan	PET	Thiodan CE	350	99,99962
Lambda-cialotrina	PET	Karate 50 CE	50	99,99906

Fonte: Brioschi, Baptista e Baptista (1995)

Evaristo, Baptista e Maciel (1993b) estudaram o efeito da tríplice lavagem na contaminação residual dos pesticidas: aldrin e deltametrina e obtiveram os resultados apresentados na TABELA 3.6. O limite de detecção do método foi de 0,005 mg.L⁻¹ e foi concluído que o procedimento é muito eficiente para remoção de resíduos das embalagens comerciais de pesticidas.

TABELA 3.6 Percentagem de remoção de aldrin e deltametrina

Inseticida (princípio ativo)	Tipo de embalagem	Nome comercial	Concentração do princípio ativo (g.L⁻¹)	Percentagem de remoção (%)
Aldrin	COEX	Aldrex 4	400	99,99825
Aldrin	PEAD	Aldrex 4	400	99,99981
Aldrin	PET	Aldrex 4	400	99,99982
Deltametrina	COEX	Decis 50 SC	50	99,99698

Fonte: Evaristo, Baptista e Maciel (1993b)

Evaristo, Baptista e Maciel (1993a), também, avaliaram o efeito da tríplice lavagem na contaminação residual de embalagem do pesticida paration metílico. Na TABELA 3.7 encontra-se a percentagem de remoção para este princípio ativo. A embalagem analisada tinha a capacidade de um litro e foi realizada prova em branco e de fortificação, mostrando que o método era considerado apropriado e com boa recuperação. O limite de detecção encontrado foi 0,01mg.L⁻¹.

TABELA 3.7 Percentagem de remoção do inseticida paration metílico

Inseticida (princípio ativo)	Tipo de embalagem	Nome comercial	Concentração do princípio ativo (g.L⁻¹)	Percentagem de remoção (%)
Paration metílico	COEX	Folidol 600 CE	600	99,99984

Fonte: Evaristo, Baptista e Maciel (1993a)

Baptista, Baptista e Brioschi (1995) analisaram os inseticidas clorpirifós e monocrotofós, obtendo os resultados apresentados na TABELA 3.8. O limite de detecção foi de 0,01 mg.L⁻¹.

TABELA 3.8 Percentagem de remoção dos inseticidas clorpirifós e monocrotofós

Inseticida (princípio ativo)	Tipo de embalagem	Nome comercial	Concentração do ingrediente ativo (g.L⁻¹)	Percentagem de remoção (%)
Clorpirifós	vidro	Lorsban 480 BR	448	99,99725
Monocrotofós	PEAD	Nuvacron 400	400	99,99997

Fonte: Baptista, Baptista e Brioschi (1995)

Baptista, Baptista e Brioschi (1994a) avaliaram o inseticida dimetoato de marcas comerciais distintas (Dimetoato CE Herbitécnica e Perfekthion), ambos em embalagens de vidro de 1 L. O limite de detecção foi de 0,01 mg.L⁻¹ e a percentagem de remoção dos ingredientes ativos estão descritos na TABELA 3.9.

TABELA 3.9 Percentagem de remoção do inseticida dimetoato

Inseticida (princípio ativo)	Tipo de embalagem	Nome comercial	Concentração do princípio ativo (g.L⁻¹)	Percentagem de remoção (%)
Dimetoato	vidro	Dimetoato CE Herbitécnica	400	99,98563
Dimetoato	vidro	Perfekthion.	400	99,99999

Fonte: Baptista, Baptista e Brioschi (1994a)

Baptista, Baptista e Brioschi (1994b) também avaliaram os pesticidas endosulfan e trifluralina de marcas comerciais diferentes e obtiveram os resultados constantes da TABELA 3.10.

TABELA 3.10 Percentagem de remoção do herbicida trifluralina e do inseticida endosulfan

Inseticida (princípio ativo)	Nome comercial	Concentração do princípio ativo (g.L ⁻¹)	Percentagem de remoção (%)
Endosulfan	Endosulfan 350 CE Defesa	350	99,99520
Trifluralina	Trifluralina Nortox	445	99,99533
Trifluralina	Tritac	480	99,99956

Fonte: Baptista, Baptista e Brioschi (1994b)

Com base nos resultados obtidos, foi estabelecida uma ordem decrescente de eficiência nas operações de tríplice lavagem, sendo esta da seguinte forma: Tritac > Trifluralina Nortox > Endosulfan 350 CE Defesa.

Brioschi, Baptista e Baptista (1994) avaliaram o efeito da tríplice lavagem na contaminação residual de formulações dos inseticidas monocrotofós e obtiveram os resultados que encontram-se na TABELA 3.11.

TABELA 3.11 Percentagem de remoção dos inseticidas metidation e monocrotofós

Inseticida (princípio ativo)	Tipo de embalagem	Nome comercial	Concentração do princípio ativo (g.L ⁻¹)	Percentagem de remoção (%)
Monocrotofós	PEAD	Nuvacron 400	400	99,99998
Monocrotofós	PEAD	Azodrin 400	400	99,99825
Metidation	PEAD	Supracid 400 CE	400	99,99985

Fonte: Brioschi, Baptista e Baptista (1994)

As análises foram realizadas em embalagens tipo PEAD de 1 L. Com base nos resultados obtidos foi estabelecida a ordem decrescente de eficiência nas operações de tríplice lavagem: Nuvacron 400 > Supracid 400 CE > Azodrin 400.

Nas porcentagens de remoção dos trabalhos descritos nas TABELAS 3.5 a 3.8, observa-se que a tríplex lavagem é um procedimento de descontaminação de embalagens de agrotóxicos eficiente em laboratório, pois a quantidade de resíduo retidas nas mesmas foi inferior a 0,01%, valor este permitido por Norma (ABNT, 1997a).

BAPTISTA, BAPTISTA e BRIOSCHI (1994a e 1994b) e BRIOSCHI, BAPTISTA e BAPTISTA (1994) analisaram embalagens de agrotóxicos, previamente tríplex lavadas, e conforme as porcentagens de remoção descritas nas TABELAS 3.9 a 3.11 obtiveram resultados satisfatórios quanto a eficiência da tríplex lavagem, pois o teor residual foi menor que 0,01 %.

Nas porcentagens de remoção dos trabalhos descritas nas TABELAS 3.5 a 3.8, observa-se que a tríplex lavagem é um procedimento de descontaminação de embalagens de agrotóxicos eficiente em laboratório, pois a quantidade de resíduo retidas nas mesmas foi inferior a 0,01%, valor este permitido por Norma (ABNT, 1997a).

BAPTISTA, BAPTISTA e BRIOSCHI (1994a e 1994b) e BRIOSCHI, BAPTISTA e BAPTISTA (1994) analisaram embalagens de agrotóxicos, previamente tríplex lavadas, e conforme as porcentagens de remoção descritas nas TABELAS 3.9 a 3.11, obtiveram resultados satisfatórios quanto à eficiência da tríplex lavagem, pois o teor residual foi menor que 0,01 %.

Portanto, independente de quem faça a tríplex lavagem, mas se executada de forma eficiente, os resultados analíticos residuais serão menores que 0,01 %.

3.4 Legislação e embalagens de agrotóxicos

Neste item será realizado um histórico sobre as legislações que incidem no procedimento de destinação final de embalagens vazias de agrotóxicos e a legislação que está em vigor.

3.4.1 Evolução e Histórico da Legislação

O histórico das Leis, Decretos e Resoluções, quanto aos agrotóxicos, suas embalagens e responsabilidades ambientais, está descrito em ordem cronológica.

O Decreto nº 24.114 (BRASIL, 1934) foi um regulamento de defesa sanitária vegetal e não previa qualquer indicação de avaliação ambiental e nem havia uma preocupação com o descarte de embalagens de agrotóxicos no Brasil e versava sobre os critérios do Serviço de Defesa Sanitária Vegetal.

A Lei nº 7.802 (BRASIL, 1989) é a chamada lei dos agrotóxicos e trata sobre a pesquisa a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências.

O primeiro Decreto que regulamentou a Lei 7.802 (BRASIL, 1989) foi o Decreto nº 98.816, de 11 de janeiro de 1990 (BRASIL, 1990). Neste Decreto determinava-se a utilização de embalagens de vidro para agrotóxicos e afins, somente quando não existirem no mercado interno embalagens apropriadas e aprovadas pelo órgãos responsáveis, em seu art. 36.

No Decreto nº 98.816 (BRASIL, 1990) também são acrescentadas informações sobre o material explicativo obrigatório (rótulo e bula) e versa sobre a destinação final das embalagens:

“Art. 41 – deverão constar necessariamente do folheto ou bula, além de todos os dados constantes do rótulo, os que se seguem: ... “i: informações sobre os equipamentos de proteção individual a serem utilizados, conforme normas regulamentadoras vigentes; e j: informações sobre o destino final de embalagens e das sobras de agrotóxicos e afins; (...)”.

No Decreto n^o 98.816 (BRASIL, 1990) está estipulado a competência dos órgãos para a ação fiscalizatória e as infrações para disposição inadequadas das embalagens de agrotóxicos, da seguinte forma:

“Art. 58 – A ação fiscalizatória é da competência:

I - dos órgãos federais responsáveis pelos setores de agricultura, saúde e meio ambiente (...)

II - dos órgão competentes estaduais de agricultura, saúde e meio ambiente (...)

c) quando se tratar de assuntos relacionados à destinação final de resíduos e embalagens (...).

“Art. 73 – São infrações:

XIII - dispor, de forma inadequada, as embalagens ou restos de agrotóxicos, seus componentes e afins;

XVI – dar destinação indevida à embalagem, aos restos e resíduos dos agrotóxicos, seus componentes e afins”.

Em 1998, foi criada a Lei n^o 9.605 (BRASIL, 1998), que determina as penas para ações em detrimento ao ambiente. Esta é chamada Lei de crimes ambientais e “dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao ambiente, e dá outras providências”.

O Decreto que regulamenta a Lei dos crimes ambientais é o n^o 3.179 (BRASIL, 1999) e, na seção III, constam informações sobre a poluição e outros crimes ambientais, aplicáveis ao manuseio do agrotóxico e sua embalagem:

“Art. 41 - Causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da

flora: multa de R\$ 1.000,00 (mil reais) a R\$ 50.000.000,00 (cinquenta milhões de reais), ou multa diária.

“§ 1º Incorre nas mesmas multas, quem: I- tornar uma área urbana ou rural, imprópria para ocupação humana; (...) III - causar poluição hídrica que torne necessária a interrupção do abastecimento público de água de uma comunidade; (...) V – lançar resíduos sólidos, líquidos ou gasosos, ou detritos, óleos ou substâncias oleosas, em desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou regulamentos; (...)”.

Em 2000, foram criados dois Decretos e uma Lei versando sobre o destino das embalagens de agrotóxicos: o Decreto nº 3.550 (BRASIL, 2000a), o Decreto nº 3.694 (BRASIL, 2000b) e a Lei nº 9.974 (BRASIL, 2000c).

O Decreto nº 3.550 (BRASIL, 2000a) altera e inclui dispositivos ao Decreto nº 98.816 (BRASIL, 1990), nos artigos 119-B e 119-C:

“Art. 119-B. As empresas produtoras e comercializadoras de agrotóxicos, seus componentes e afins deverão:

I – estruturar-se adequadamente para as operações de recebimento, recolhimento e destinação de embalagens vazias e produtos de que trata este Decreto, até 22 de janeiro de 2001;

II – implementar, em colaboração com o Poder Público, programas educativos e mecanismos de controle e estímulo à devolução das embalagens vazias por parte dos usuários, até 4 de dezembro de 2000; e,

III – implementar, em colaboração com o Poder Público, medidas transitórias para orientação dos usuários quanto ao atendimento às exigências previstas neste Decreto, enquanto se realizam as adequações dos estabelecimentos comerciais e dos rótulos e bulas.

“Art. 119-C. As empresas titulares de registro de agrotóxicos ou afins deverão apresentar, até 22 de janeiro de 2001, aos órgãos federais dos setores de agricultura, saúde e meio ambiente, modelo de rótulo e bula atualizados”.

O Decreto nº 3.694 (BRASIL, 2000b) altera o Decreto 3.550 (BRASIL, 2000a), somente no item I do art. 119-B e no art.119-C, prorrogando os prazos estabelecidos para 31/05/2001.

A Lei nº 9.974 (BRASIL, 2000c) altera a Lei nº 7.802 (BRASIL, 1989), acrescentando a necessidade da tríplice lavagem ou lavagem sob pressão, pelo usuário, para embalagens rígidas que contiverem formulações miscíveis ou dispersíveis em água, conforme normas técnicas oriundas dos órgãos competentes e orientação constante de seus rótulos e bulas.

Em 2002 foi criado o Decreto nº 4.074 (BRASIL, 2002), regulamentando a Lei nº 9.974 (BRASIL, 2000c) e, alguns de seus artigos estão descritos no capítulo 3.4.2.

Em 2003, a Resolução CONAMA nº 334 (BRASIL, 2003), dispõe sobre os procedimentos de licenciamento ambiental de estabelecimentos destinados ao recolhimento de embalagens vazias de agrotóxicos.

3.4.2 Destinação de embalagens e legislação

Segundo a ABNT (2001), a destinação final de embalagens rígidas vazias de agrotóxicos é um procedimento complexo que requer a participação efetiva de todos os agentes envolvidos na fabricação, comercialização, utilização, licenciamento, fiscalização e monitoramento das atividades relacionadas com a movimentação, armazenamento, transporte e processamento de embalagens.

Quanto ao destino das embalagens, a Lei vigente é a de nº 9.974, de 06 de junho de 2000 (BRASIL, 2000c), que altera a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 (BRASIL, 1989), dispõe

também sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências.

Esta Lei vigente (BRASIL, 2000c), conforme descrito anteriormente, é regulamentada também pelo Decreto nº 4.074 (BRASIL, 2002).

Neste item seguem-se os artigos do Decreto nº 4.074 (BRASIL, 2002) que versam sobre o procedimento de operação para a devolução e o destino final das embalagens vazias de agrotóxicos.

Quanto à reutilização das embalagens de agrotóxicos:

“Art. 51. Mediante aprovação dos órgãos federais intervenientes no processo de registro, a empresa produtora de agrotóxicos, componentes ou afins poderá efetuar a reutilização de embalagens”.

Quanto ao destino adequado de cada embalagem de agrotóxico:

“Art. 52. A destinação de embalagens vazias e de sobras de agrotóxicos e afins deverá atender às recomendações técnicas apresentadas na bula ou folheto complementar”.

Compete ao usuário:

“Art. 53. Os usuários de agrotóxicos e afins deverão efetuar a devolução das embalagens vazias, e respectivas tampas, aos estabelecimentos comerciais em que foram adquiridos, observadas as instruções constantes dos rótulos e das bulas, no prazo de até um ano, contado da data de sua compra.

“§ 1º Se, ao término do prazo de que trata o caput, remanescer produto na embalagem, ainda no seu prazo de validade, será facultada a devolução da embalagem em até 6 meses após o término do prazo de validade.

“§ 2º É facultada ao usuário a devolução de embalagens vazias a qualquer posto de recebimento ou centro de recolhimento licenciado por órgão ambiental competente e credenciado por estabelecimento comercial.

“§ 3º Os usuários deverão manter à disposição dos órgãos fiscalizadores os comprovantes de devolução de embalagens vazias, fornecidas pelos estabelecimentos comerciais, postos de recebimento ou centros de recolhimento, pelo prazo de, no mínimo, um ano, após a devolução da embalagem.

“§ 4º No caso de embalagens contendo produtos impróprios para utilização ou em desuso, o usuário observará as orientações contidas nas respectivas bulas, cabendo às empresas titulares do registro, produtoras e comercializadoras, promover o recolhimento e a destinação admitidos pelo órgão ambiental competente.

“§ 5º As embalagens rígidas, que contiverem formulações miscíveis ou dispersíveis em água, deverão ser submetidas pelo usuário à operação de tríplex lavagem, ou tecnologia equivalente, conforme orientação constante de seus rótulos, bulas ou folheto complementar.

“§ 6º Os usuários de componentes deverão efetuar a devolução das embalagens vazias aos estabelecimentos onde foram adquiridos e, quando se tratar de produto adquirido diretamente do exterior, incumbir-se de sua destinação adequada”.

Compete aos estabelecimentos comerciais:

“**Art. 54.** Os estabelecimentos comerciais deverão dispor de instalações adequadas para recebimento e armazenamento das embalagens vazias devolvidas pelos usuários, até que sejam recolhidas

pelas respectivas empresas titulares do registro, produtoras e comercializadoras, responsáveis pela destinação final dessas embalagens.

“§1º Se não tiverem condições de receber ou armazenar embalagens vazias no mesmo local onde são realizadas as vendas dos produtos, os estabelecimentos comerciais deverão credenciar posto de recebimento ou centro de recolhimento, previamente licenciados, cujas condições de funcionamento e acesso não venham a dificultar a devolução pelos usuários.

“§ 2º Deverá constar na nota fiscal de venda dos produtos o endereço para devolução da embalagem vazia, devendo os usuários ser formalmente comunicados de eventual alteração no endereço.

“Art. 55. Os estabelecimentos comerciais, postos de recebimento e centros de recolhimento de embalagens vazias fornecerão comprovante de recebimento das embalagens onde deverão constar, no mínimo:

I - nome da pessoa física ou jurídica que efetuou a devolução;

II - data do recebimento; e

III - quantidades e tipos de embalagens recebidas.

Parágrafo único. Deverá ser mantido à disposição dos órgãos de fiscalização referidos no art. 71 sistema de controle das quantidades e dos tipos de embalagens recebidas em devolução, com as respectivas datas.

“Art. 56. Os estabelecimentos destinados ao desenvolvimento de atividades que envolvam embalagens vazias de agrotóxicos, componentes ou afins, bem como produtos em desuso ou impróprios para utilização, deverão obter licenciamento ambiental”.

Compete aos fabricantes e registrantes:

“Art. 57. As empresas titulares de registro, produtoras e comercializadoras de agrotóxicos, seus componentes e afins, são

responsáveis pelo recolhimento, pelo transporte e pela destinação final das embalagens vazias, devolvidas pelos usuários aos estabelecimentos comerciais ou aos postos de recebimento, bem como dos produtos por elas fabricados e comercializados:

I - apreendidos pela ação fiscalizatória; e

II - impróprios para utilização ou em desuso, com vistas à sua reciclagem ou inutilização, de acordo com normas e instruções dos órgãos registrante e sanitário-ambientais competentes.

“§ 1º As empresas titulares de registro, produtoras e comercializadoras de agrotóxicos e afins, podem instalar e manter centro de recolhimento de embalagens usadas e vazias.

“§ 2º O prazo máximo para recolhimento e destinação final das embalagens pelas empresas titulares de registro, produtoras e comercializadoras, é de um ano, a contar da data de devolução pelos usuários.

“§ 3º Os responsáveis por centros de recolhimento de embalagens vazias deverão manter à disposição dos órgãos de fiscalização sistema de controle das quantidades e dos tipos de embalagens, recolhidas e encaminhadas à destinação final, com as respectivas datas.

“Art. 58. Quando o produto não for fabricado no País, a pessoa física ou jurídica responsável pela importação assumirá, com vistas à reutilização, reciclagem ou inutilização, a responsabilidade pela destinação:

I - das embalagens vazias dos produtos importados e comercializados, após a devolução pelos usuários; e,

II - dos produtos apreendidos pela ação fiscalizatória e dos impróprios para utilização ou em desuso.

Parágrafo único. Tratando-se de produto importado submetido a processamento industrial ou a novo acondicionamento, caberá ao órgão registrante definir a responsabilidade de que trata o caput.

“**Art. 59.** Os agrotóxicos, seus componentes e afins, e suas embalagens, apreendidos por ação fiscalizadora terão seu destino final estabelecido após a conclusão do processo administrativo, a critério da autoridade competente, cabendo à empresa titular de registro, produtora e comercializadora a adoção das providências devidas e, ao infrator, arcar com os custos decorrentes.

“Parágrafo único. Nos casos em que não houver possibilidade de identificação ou responsabilização da empresa titular de registro, produtora ou comercializadora, o infrator assumirá a responsabilidade e os custos referentes a quaisquer procedimentos definidos pela autoridade fiscalizadora.

“**Art. 60.** As empresas produtoras e as comercializadoras de agrotóxicos, seus componentes e afins deverão estruturar-se adequadamente para as operações de recebimento, recolhimento e destinação de embalagens vazias e produtos de que trata este Decreto até 31 de maio de 2002”.

Segundo Rando (2005), o Brasil é o único país da América Latina que tem uma Lei específica para destinação de embalagens de agrotóxicos.

3.4.3 Embalagens com produto vencido ou impróprio para comercialização

Segundo o inpEV (2002), as embalagens com produtos vencidos ou impróprios para a utilização, normalmente, são causados por erros no manuseio. Os agrotóxicos, normalmente, apresentam prazo de validade, colocados nos rótulos e bulas, no período de dois a três anos, tempo suficiente para que sejam comercializados e aplicados.

A compra de quantidades desnecessárias e/ou falha no controle de estoque poderão fazer com que os prazos de validade expirem. As embalagens dos agrotóxicos são dimensionadas para resistir com segurança às etapas de transporte e armazenamento. Avarias nas informações de rótulo e bula ou danos nas embalagens, normalmente, são causados por manuseio impróprio, durante o transporte e/ou armazenamento. Caso o produto venha a se tornar impróprio para utilização, ou em desuso, deve-se consultar o registrante através do telefone indicado no rótulo, para sua devolução e destinação final (inpEV, 2002) e § 4º art. 53 do Decreto 4.074 (BRASIL, 2002).

Para evitar desperdícios e sobra de produtos, a consulta a um agrônomo deve ser realizada. No **Apêndice A**, apresentam-se os capítulos da legislação sobre “venda técnica” de agrotóxicos e, a exigência das receitas agronômicas para todo estabelecimento que os comercializa, Decreto 4.074, art. 64 a 67 (BRASIL, 2002).

3.5 Unidades de recebimento de embalagens vazias

As Unidades de recebimento de embalagens vazias são postos ou centrais de recebimento e, de acordo com a ABNT (2003), a definição de posto de recebimento é um local que se restringe ao recebimento, registro, classificação quanto ao tipo de embalagem e armazenamento temporário de embalagens vazias de agrotóxicos e afins, que atendam aos usuários até a transferência das embalagens para uma central vinculada ou não, ou diretamente para a classificação final adequada; e as centrais de recebimento são locais de recebimento, registro, classificação quanto ao tipo de embalagem vazia de agrotóxico e afins, que atendam aos usuários e postos de recebimento e possuam equipamentos para a redução de volume para acondicionamento, até a retirada das embalagens para a destinação final adequada.

Para o funcionamento do sistema de devolução das embalagens de agrotóxicos, vários postos e centrais de recebimento foram e estão sendo construídos. No item 3.5.1 estão a disposição e a localização do postos e centrais de recebimento de embalagens em todo território Nacional (inpEV, 2003)

3.5.1 Disponibilidade Atual

A criação de Unidades de Recebimento de Embalagens Vazias de Agrotóxicos é um processo dinâmico, e, segundo Rando (2004), para atender à demanda de recolhimento no Brasil seria necessário um número de 350 a 400 unidades de recebimento. Atualmente o número de unidades é 270, incluindo os postos ainda não conveniados com o inpEV.

De acordo com o inpEV (2005b), a localização dos postos e centrais de recebimento de embalagens que estão em funcionamento, e são conveniados com o inpEV, encontram-se relacionados na tabela 3.12.

TABELA 3.12 Localização dos postos e centrais de recebimento de embalagens no Brasil

Estado	Localização dos postos de recebimento	Localização das centrais de recebimento
Alagoas	-	Marechal Deodoro
Bahia	-	Barreiras Bom Jesus da Lapa Conceição do Jacuípe Ilhéus Irecê Teixeira de Freitas Vitória da Conquista
Ceará	-	Ubajara
Espírito Santo	-	Itarana Linhares
Goiás	Acreúna Anápolis Catalão Chapéu do Céu Cristalina Formosa Itumbiara Santa Helena de Goiás Vianópolis	Goianésia Goiânia Luziânia Mineiros Morrinhos Quirinópolis Rio verde
Maranhão	-	Balsas Imperatriz

continua...

TABELA 3.12 Localização dos postos e centrais de recebimento de embalagens no Brasil

continuação

Estado	Localização dos postos de recebimento	Localização das centrais de recebimento
Mato Grosso	Água Boa Campos de Júlio Cuiabá Sinop Tapurah	Campo Novo do Parecis Campo Verde Canarana Diamantino Lucas do Rio Verde Mirassol D'Oeste Nova Mutum Primavera do Leste Rondonópolis Sapezal Sorriso Tangará da Serra
Mato Grosso do Sul	Caarapó	Campo Grande Chapadão do Sul Dourados Maracaju Naviraí Ponta Porá Rio Brilhante São Gabriel do Oeste
Minas Gerais	Araguari Frutal	Barbacena Jaíba Manhuaçu Monte Carmelo Montes Claros Patrocínio Pouso Alegre São Joaquim de Bicas São Sebastião do Paraíso Três Pontas Uberaba Unai
Paraíba	-	Mamanguape
Paraná	Santo Antônio de Platina	Cascavel Cambe Campo Mourão Cocamar Maringá Colombo Cornélio Procópio Francisco Beltrão Guarapuava Maringá Palotina Ponta Grossa Prudentópolis Santa Terezinha do Itaipu São Matheus do Sul Umuarama

continua...

TABELA 3.12 Localização dos postos e centrais de recebimento de embalagens no Brasil

conclusão

Estado	Localização dos postos de recebimento	Localização das centrais de recebimento
Pernambuco	-	Carpina Petrolina
Piauí	-	Bom Jesus Teresina
Rio de Janeiro	-	Paty do Alferéz
Rio Grande do Norte	-	Mossoró
Rio Grande do Sul	Santa Maria Santo ângelo Tupancrêta	Alegrete Capão do Leão Cachoeira do Sul Dom Pedrito Girua Passo Fundo São Luís Gonzaga
Rondônia	Jaru Ji-Paraná Ouro Preto D'Oeste Vilhena	Cacoal
Roraima	-	Boa Vista
Santa Catarina	São Joaquim	Araranguá Aurora Campos Novos Chapecó Mafra Tangará
São Paulo	Adamantina Aguaiá Araras Batatais Franca Holambra Limeira Matão Monte Alto Pedrinha Paulista Palmeiras D'Oeste Piraju Pirangi Pirassununga Votuporanga	Araraquara Bebedouro Bilac Biritiba Mirim Casa Branca Catanduva Guaíra Guariba Ituverava Paraguaçu Paulista Piracicaba São José do Rio Preto Taquarivaí
Sergipe	-	Ribeirópolis
Tocantins	-	Pedro Afonso

Fonte: inpEV (2005)

3.5.2 Disponibilidade atual no estado de São Paulo

No estado de São Paulo as centrais encontram-se relacionadas na TABELA 3.13.

TABELA 3.13 Gerenciador e endereços das Centrais de recebimento de embalagens de agrotóxico do estado de São Paulo

Central (Município)	Endereço Unidade	Gerenciador	Nome do Responsável	Status/ Comentário
Araraquara	Aterro Sanitário de Ferro s/nº - Araraquara	Associação de revendas de insumos agrícolas de Araraquara – a Estrada de Ferro Araraquara s/n – Barracão 2, Araraquara – CEP 14810-400 CNPJ 06.205.817/0001-82 Pres. Evandro Pacheco Lustosa	Tadeu – (16) 91425115 (End. Corresp. Rua Castro Alves, 1727 Araraquara CEP 14801-450	Em funcionamento, recebendo lavadas e não lavadas
Bebedouro	Estrada Municipal de Bebedouro/Viradouro, Km 01 – Zona Rural CEP 147000-000 – Bebedouro	Cooperativus – Cooperativa dos Cafeicultores e São Paulo – Av. Quito Stamato, nº 530 – Bairro Industrial – Bebedouro CNPJ 45.236.791/0055-84 Pres. Raul Huss de Alme	Jair Marcondes – (17) 33443261 / 96024716 jairms@ccsp.com.br	Em funcionamento, recebendo lavadas e não lavadas
Bilac	Av Industrial Antônio Serafin, 1521 - Jardim Planalto - CEP 16210-000 Bilac SP Tel: (18)3659-2604	CORPLAST - Comércio de Produtos Recicláveis Ltda. ME - Av Industrial Antônio Serafin, 1521 - Jardim Planalto - CEP 16210 -000 - Bilac, SP - Fone (18) 3659-2604 - CNPJ 04.445.357/0001-34 - I.E. 213.055.097.114 e-mail: corplast@bol.com.br	Claudio / Sueli Cortez Fone/Fax: (18) 3659-2604 CEL: (18) 9783-2411	Em funcionamento, recebendo somente lavadas.
Biritiba Mirim	Estrada do Sogo, 199 Bairro Hiroy - Biritiba Mirim	ARALT ASSOCIAÇÃO DAS Revendas Alto Tietê Estrada Mogi Salezopolis, Km 16 - Estrada do Sogo, 199 cep 08940-000 e-mail: aralt@neonex.com.br	Heraldo Urano - Fone (11) 4692-1155	Em funcionamento, recebendo lavadas e não lavadas.
Casa Branca	SP 340, Trevo do Agensio, Acesso ao Aeroporto s/ nº	Associação das Revendas de Agrotóxicos de Casa Branca - ASACIA - Fone: (19) 671-2836 - CNPJ 05 106 319/0001-10 - Insc.Estadual - Isenta -	Igor Masirevic Fone (19) 671-2836 - Cel. (19) 9737-5990 SEIVA Av. Renato Pisteli, 35 cep 13700-000 Casa Branca - SP	Em funcionamento, recebendo lavadas e não lavadas.
Catanduva	Av. Alberto Dotti, 1335 - Distrito industrial Luis Boso 15800-000 Catanduva, SP	RECAT - Central de Recebimento de Embalagens de Defensivos Agrícolas - Av. Alberto Dotti, 1335 - Distrito Pedro Luis Boso, CEP 15800-000 - Catanduva, SP CNPJ 04.303.961/0001-26 - Insc. Estadual 260140060116 e-mail: recicat@terra.com.br	Maria Luzia Figueiredo fone: (17) 3524.2001 - Cel. (17) 9776-3603 - Sr. Benito Cel. 9775-2132	Em funcionamento, recebendo lavadas e não lavadas.
Guaíra	Anél Viário Km 3, Distrito Industrial - CEP 14790-000 – Guaíra, SP Tel: (17)3331-2799	ARAGUAIR - Assoc. das Revendas de Agrotóxicos de Guaíra e Região - Aterro Sanitário, Anel Viário Km 3 - Distrito Industrial - 14790-000 - Guaíra - SP. Fone (17) 3331-2799 - CNPJ 04 775 693/0001-45 - I.E. Isenta e-mail: laerciolelis@hotmail.com	Lercio Lourenço de Lelis / Carlos (17) 3331-2799	Em funcionamento, recebendo somente para lavadas.
Guariba	Fazenda Retiro Boa Vista – Viveiro da Coplana - Zona Rural Guariba SP.	Cooperativa dos Plantadores de Cana da Zona de Guariba - COPLANA - Av. Antônio Albino, 1640 - 14840-000 - Guariba - SP - Fone (16) 3251-9200 Fax (16) 3251-2025 - CNPJ 48.662.175/0001-90 - I.E. 334.001.401.117 e-mail: coplana@coplana.com	Antonio Tadeu Guerra Fone (16) 3251-9200	Em funcionamento, recebendo lavadas e não lavadas

continua...

TABELA 3.13 Gerenciador e endereços das Centrais de recebimento de embalagens de agrotóxico do estado de São Paulo

Central (Município)	Endereço Unidade	Gerenciador	Nome do Responsável	conclusão Status/ Comentário
Ituverava	Rod. Jerônimo Nunes Macedo, km 01 14500-000 Ituverava, SP Tel: (16) 3839-6140	FAFRAM - Fundação Educacional de Ituverava - Rod. Jerônimo Nunes Macedo, Km 01 - 14500-000 - Ituverava - SP. - CNPJ 45.332.194/0001-60 - I.E. Isenta e.mail: fito.faffram@feituverava.com.br	Regina Eli de Almeida - Fone (16) 3839-6014/6015	Em funcionamento, recebendo lavadas e não lavadas.
Paraguaçu Paulista	Estrada Paraguaçu Paulista-Quatá km 481,5 19700-000 Paraguaçu Paulista, SP	CIVAP - Consórcio Municipal do Vale do Paranapanema - Via Chico Mendes, 75 - 19800-000 - Assis, SP Tel: (18) 3323-2368 - Fax (18) 3324-8033 - CNPJ 51.501.484/0001-93 - I.E. Isento e.mail: civap@femanet.com.br	Luciano/Patricia Fasano Tel (18) 3323-2368	Em funcionamento, recebendo lavadas e não lavadas
Piracicaba	Rodovia do Açúcar, Km 157 - Piracicaba - SP. - CNPJ 54.384631/0001-80 - I.E. Isenta	COPLACANA - Cooperativa dos Plantadores de Cana do Estado de São Paulo - Av. Comendador Luciano Guidoti, 1937 - 13424-540 - Piracicaba, SP - Tel: (19) 3426-4608 - CNPJ 54.366.547/0001-93 - I.E. 535.003.960.115 e.mail: sacarose@cana.com.br	Marcos Farhat Fone (19) 3426-4608	Em funcionamento, recebendo lavadas e não lavadas.
S. José do Rio Preto	Rua Gino Cecconi, 400 - Distrito Industrial Dr Carlos de Arnaldo Silva - BR 153 - km 52 CEP - 15052 São José do Rio Preto, SP	Gilberto Zavanella ME - Rua Gino Cecconi, 400 - Distrito Industrial Dr. Carlos de Arnaldo Silva - BR 153 - Km 52 - 15030-000 - São José do Rio Preto - SP. - CNPJ 53515250/0001-20 - I.E. 647.380.287-118 - Fone (17) 224-6131 / 8016 e.mail: centralsaojudastadeu@ig.com.br	Gilberto Zavanella - CEL: (17) 9774-8574	Em funcionamento, recebendo somente lavadas.
Taquarivaí	Caminho da Maçã, km 2,7 Bairro das Pedrinhas - Taquarivaí, SP - CNPJ 57.048.001/002-4 - I.E. 763.052.574.115	Sindicato Rural de Buri - Rua Dom Pedro II, 262 - Centro - 18290-000 - Buri, SP - Fone (15) 546-1360 - CNPJ 57.048.001/0001-23 - I.E. Isenta e.mail: srburi@ig.com.br	Alexandre Kriechle / Valdir Fone (15) 546-1360	Em funcionamento, recebendo lavadas e não lavadas.

Fonte: inpEV (2005)

Todo comerciante de agrotóxico é obrigado a disponibilizar seu local de recebimento de embalagens vazias, devidamente licenciado, conforme Decreto 4.074 (BRASIL, 2002). É recomendável, por questões práticas e financeiras, pertencer ou formar associações regionais montadas para construir e gerenciar as unidades de recebimento, atendendo, assim, ao que determina a legislação.

De acordo com o art. 54 do Decreto 4.074 (BRASIL, 2002):

§ 6º, “Os usuários de componentes deverão efetuar a devolução das embalagens vazias aos estabelecimentos onde foram adquiridos e, quando se tratar de produto adquirido diretamente do exterior, incumbir-se de sua destinação adequada”.

3.5.3 Critérios para o Gerenciamento

O gerenciamento das unidades de recebimento ainda está sendo implantado e, neste item são descritos os critérios necessários para o desempenho das unidades de recebimento.

3.5.3.1 Implantação da Unidade de Recebimento

Quanto à implantação das unidades de recebimento é importante (inpEV, 2003):

a) identificar parceiros e definir responsabilidades: o gerenciamento da Unidade deverá ser de responsabilidade dos revendedores ou de outra entidade parceira, podendo ser delegada ou terceirizada;

b) preparar e implantar campanhas de orientação ao usuário: o agricultor deverá ser orientado sobre o endereço e período/calendário de funcionamento da Unidade de Recebimento na ocasião em que estiver adquirindo o produto. Palestras, dias de campo e outros eventos poderão, em conjunto com órgãos públicos, serem utilizados para distribuição de material informativo;

c) consultar os órgãos ambientais competentes sobre a autorização ambiental: unidades de Recebimento de Embalagens Vazias necessitam de licenciamento ambiental para serem implantadas;

d) adequar os postos de recebimento para o preparo das embalagens e trabalho dos operadores: dotar as unidades de recebimento de equipamentos e instalações adequadas para o manuseio das embalagens lavadas ou não (gôndolas para a separação e armazenamento destas embalagens por tipo de material) e trabalho seguro dos operadores (EPI, vestiários); e,

e) **treinar a equipe de trabalho:** o supervisor e os operadores deverão ser treinados para as atividades de uso de equipamentos de proteção individual, recebimento, inspeção, triagem e armazenamento das embalagens. E deverão estar informados sobre o destino final de cada tipo de embalagem (FIGURA 3.6 a).



a – Treinamento de equipe de trabalho



b – Recebimento das embalagens



c – Inspeção de embalagens



d – Transporte dos fardos

FIGURA 3.6 Recebimento de embalagens vazias de agrotóxicos nos postos e centrais – Fonte: inpEV (2003)

3.5.3.2 Operação das Unidades de Recebimento

Nas Unidades de Recebimento das Embalagens, que são os postos ou centrais, ocorre uma série de procedimentos para garantir o cumprimento do Decreto nº 4.074/02 (BRASIL, 2002).

No recebimento de uma partida de embalagens vazias (figura 3.6 b), o encarregado da Unidade de Recebimento deverá inspecionar as embalagens. As embalagens rígidas laváveis deverão ser inspecionadas uma a uma (figura 3.6 c), verificando visualmente se as mesmas se encontram adequadamente lavadas. As embalagens laváveis que não foram lavadas devem ser separadas e o agricultor responsável deverá ser notificado, através do Comprovante de Recebimento das quantidades, tipos e a informação do não cumprimento da legislação quanto ao processo de lavagem. De acordo com a legislação, o agricultor poderá ser penalizado por não fazer a tríplice lavagem ou lavagem sob pressão (inpEV, 2002).

Para as embalagens rígidas e flexíveis secundárias, como caixas coletivas de papelão, cartuchos de cartolina e fibrolatas, a inspeção deverá ser realizada uma a uma, verificando se não há contaminação aparente. As embalagens contaminadas devem ser armazenadas em área segregada na Unidade (inpEV, 2002).

As embalagens flexíveis, somente, serão aceitas se estiverem acondicionadas dentro do saco plástico transparente padronizado, com a etiqueta devidamente preenchida (inpEV, 2002).

Na Unidade, deve-se registrar um Termo de Responsabilidade que será um comprovante de recebimento das quantidades e tipos de embalagens recebidas. No verso do documento será anotada a quantidade e as condições das embalagens entregues em desacordo com a legislação. Uma cópia do documento deverá permanecer na Unidade de Recebimento e a outra com o agricultor ou responsável pela devolução (inpEV, 2002).

Nos postos de recebimento, as embalagens lavadas são separadas das não lavadas e simplesmente arrumadas, preferencialmente separando-as por matéria - prima (plástico, metal, vidro ou caixas coletivas de papelão), para posterior transferência para uma central de recebimento (inpEV, 2002).

Nas centrais de recebimento as embalagens recebidas, depois de devidamente selecionadas e separadas por matéria-prima (PEAD, COEX, PET, metal, vidro ou caixas coletivas de papelão) são preparadas para a redução de volume, para viabilizar o seu transporte. As embalagens plásticas, metálicas e caixas coletivas de papelão são devidamente prensadas e

enfardadas (Figura 3.6 d) e as embalagens de vidro são trituradas e os cacos gerados são acondicionados em tambores metálicos (inpEV, 2002).

Nas Unidades de Recebimento todas as embalagens não lavadas devem ser armazenadas separadas das lavadas, em local segregado, identificado com placas de advertência, ao abrigo das intempéries, com piso pavimentado, ventilado, fechado e de acesso restrito (inpEV, 2002).

Durante o transporte das embalagens fica proibido o transporte de agrotóxicos dentro das cabines de veículos automotores ou dentro de carrocerias quando esta transportar pessoas, animais, alimentos, rações, etc. O transporte de agrotóxicos acima da quantidade isenta exige que o motorista seja profissional e tenha curso para transporte de produtos perigosos (inpEV, 2005).

Quando ocorrer o transporte de pequenas quantidades de agrotóxicos, o veículo recomendado é do tipo caminhonete, onde os produtos devem estar, preferencialmente, cobertos por lona impermeável e presos à carroceria do veículo (inpEV, 2005).

De acordo com a recomendação do inpEV (2005), “uma caixa fechada pode ser usada para separar pequenas quantidades de produtos fitossanitários, quando misturados com outro tipo de carga.” O acondicionamento dos agrotóxicos deve ser feito de forma a não ultrapassar o limite máximo da altura da carroceria. Todo motorista ao transportar qualquer quantidade de agrotóxicos, deve levar consigo as instruções para casos de acidentes, contidas na ficha de emergência do produto.

No caso de acidentes, devem ser tomadas medidas para evitar que possíveis vazamentos alcancem mananciais de água ou que possam atingir culturas, pessoas, animais, depósitos ou instalações, etc. Deve ser providenciado o recolhimento seguro das porções vazadas. No caso de derramamento de grandes quantidades, devem ser avisados o fabricante e as autoridades locais, e deve-se seguir as informações contidas na ficha de emergência. As embalagens que contenham resíduos ou que estejam vazando não devem ser transportadas e os agrotóxicos nunca devem ser transportados junto com alimentos ou ração animal (inpEV, 2005).

Durante o transporte do posto de recebimento para a central de recebimento, deverá ocorrer um agendamento prévio com o inpEV, responsável pela retirada e pelo frete, através de um telefone 0800 que será informado quando do credenciamento. No transporte da unidade central de recebimento para o destinatário final, o transporte dos fardos de embalagens plásticas e metálicas e dos tambores contendo o vidro moído deve ser previamente agendado com o inpEV, entidade que centraliza e coordena o recolhimento e o destino final das embalagens (inpEV, 2005).

3.6 Reciclagem de embalagens de agrotóxicos

Segundo Araújo (1998), citado por Daldin (2003), a reciclagem do plástico pode ser feita de duas maneiras: reciclagem química e mecânica. A reciclagem química, realizada a partir de resíduo plástico, é normalmente usada através de uma tecnologia recente, usada pela indústria petroquímica. A reciclagem mecânica é mais comum, sendo a forma como a indústria converte os resíduo plástico em grânulos que são transformados em diversos produtos. O fluxograma da reciclagem mecânica, está apresentado na figura 3.7.

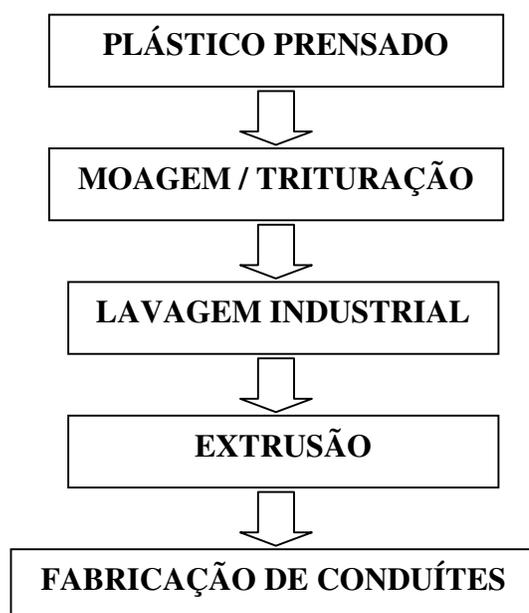


FIGURA 3.7 Fluxograma da reciclagem mecânica de embalagens de agrotóxico - **Fonte:** Daldin (2003)

As embalagens de plástico são as de interesse deste trabalho e, também, de maior valor econômico. Estas embalagens, quando prensadas e enfardadas (FIGURA 3.8), são encaminhadas para indústria recicladora (DALDIN, 2003)



FIGURA 3.8 Fardos de embalagens de agrotóxico chegando à recicladora

No processo de reciclagem, todo plástico recebido é classificado, triturado (FIGURA 3.9), lavado e pré-aquecido antes de abastecer a máquina extrusora (DALDIN, 2003)



FIGURA 3.9 Triturador de embalagens de agrotóxico na recicladora

Na máquina extrusora o plástico é derretido e transformado em espaguete (FIGURA 3.10).



FIGURA 3.10 Extrusora de plásticos

Em seguida, os espaguetes são resfriados e picados (FIGURA 3.11), o material triturado (“pellets”) recebe a adição de corantes antes de abastecer a máquina que aquece e molda o plástico formando os conduítes corrugados (FIGURA 3.12) que abastecerão o mercado (DALDIN, 2003).



FIGURA 3.11 Formação de pellets no processo de reciclagem de embalagens de agrotóxico

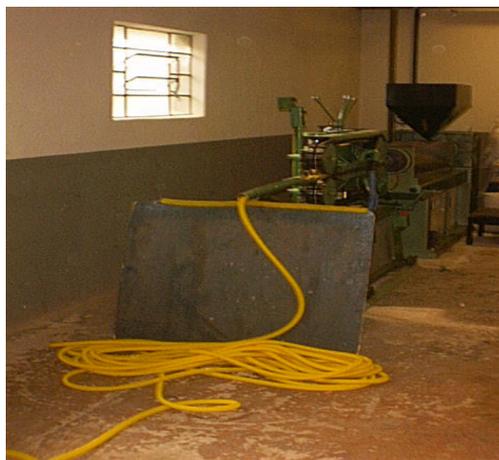


FIGURA 3.12 Formação de conduítes para a construção civil

Durante este processo de reciclagem, gera-se água contaminada no tanque de lavagem, que não pode ser descartada sem prévio tratamento. Na FIGURA 3.13 está apresentado um tanque de evaporação de água, utilizado para o tratamento de água com resíduos de agrotóxicos.



FIGURA 3.13 Tanque de evaporação para tratamento de efluentes

Segundo ARAÚJO (1998), citado por Daldin (2003), a água resultante da lavagem destas impurezas carrega resíduo de agrotóxico e precisa ser tratada e filtrada antes de ser destinada ao sistema fluvial. Para o tratamento da água, foi necessário a instalação de uma estação de Tratamento de Efluente (E.T.E.), para que a água residual atenda ao Código de qualidade de águas, estabelecido conforme o art. 5º e 21º da resolução nº 20 do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente.

O inpEV tem parceria com 10 empresas recicladoras distribuídos em seis estados das regiões sul, sudeste e centroeste (AGROLINK, 2005).

4 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento experimental deste trabalho, etapas seqüenciais foram executadas, tais como verificação dos princípios ativos mais comercializados na região delimitada para estudo; verificação da presença das amostras de interesse na Central de recebimento de embalagens vazias de Piracicaba – SP; critérios de amostragem das embalagens; e, análise físico-química das embalagens.

4.1 Levantamento dos princípios ativos mais comercializados na região de Piracicaba – SP

Para avaliar a eficiência da execução da tríplice lavagem realizada, as embalagens escolhidas para análise foram as rígidas laváveis.

Os princípios ativos comercializados na região estão acondicionados em embalagens e, os mais vendidos, sendo em maior número, conseqüentemente, representam um número maior de embalagens presentes no ambiente.

Os agrotóxicos são comercializadas através da prescrição, por um agrônomo, de um receituário agrônômico. Cada embalagem de agrotóxico vendida deve estar acompanhada por uma via de sua receita e, a partir do número de receitas emitidas para uma região, se infere a quantidade e os tipos de agrotóxicos comercializados numa região.

Nos receituários agrônômicos constam informações como: nome do agrotóxico, cultura a ser aplicado, dosagem de aplicação, grupo químico, classe toxicológica, concentração e

formulação do produto. Levantando-se os produtos mais comercializados pôde-se verificar quais as embalagens mais disponíveis no ambiente, e portanto, o objeto deste estudo.

O levantamento dos receituários agronômicos foi possível, através da consulta realizada no Escritório de Defesa Agropecuária da Coordenadoria de Defesa Agropecuária, da Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo. Até o ano de 2001, pela legislação federal (BRASIL, 1990), a receita agronômica era expedida em cinco vias, a primeira permanecendo em poder do estabelecimento comercial, a segunda com o usuário, a terceira com o profissional que a prescreveu, a quarta com o Conselho Regional Profissional e a quinta com o órgão estadual competente. Na legislação atual (BRASIL, 2002), conforme artigo 65, a receita agronômica deve ser expedida em, no mínimo, duas vias, destinando-se a primeira para o usuário e a segunda para o estabelecimento comercial que a mantém à disposição dos órgãos fiscalizadores, pelo prazo de dois anos, contados a partir da data de sua emissão; e, segundo o artigo 67, os órgãos responsáveis pelos setores de agricultura, saúde e ambiente podem dispensar, com base no art. 13 da Lei nº 7.802, de 1989 (BRASIL, 1989), a exigência do receituário para produtos agrotóxicos e afins, considerados de baixa periculosidade, conforme critérios a serem estabelecidos em regulamento.

Desta forma, escolheu-se o ano de 2001 para o levantamento dos receituários, por saber que todas as vias obrigatórias, de acordo com o Lei, estariam no órgão estadual competente, no caso a Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo. A partir de 2002, ficou facultada a emissão de vias de receituário de agrotóxicos de baixa periculosidade, o que neste trabalho, dificultaria o levantamento fiel dos princípios ativos mais comercializados, independente de seu grau de toxicidade.

Durante o trabalho de levantamento dos receituários no EDA Piracicaba foi compilado em banco de dados no Access (COORDENADORIA ... , 2003), os seguintes dados: data, número da receita, localização, cultura e nome comercial. Este banco de dados foi complementado com o banco de dados de registro de agrotóxicos no Estado de São Paulo, do CDA (Coordenadoria de Defesa Agropecuária). Pôde-se então, obter informações complementares como classe e formulação.

Com este levantamento, verificou-se que os princípios ativos mais comercializados foram, nesta ordem: glifosato, MSMA, ametrina, diuron + hexazinone e tebutiurom (TABELA 4.1). Nota-se que diuron + hexazinone é comercializado em embalagens flexíveis, cuja tríplice lavagem não é recomendada e o destino final desta embalagem, conforme indicação do fabricante é a incineração.

TABELA 4.1 Princípios ativos mais comercializados na região de Piracicaba - SP

Princípios ativos mais comercializados		
nº receitas	%	princípio ativo
1673	19,14	glifosato
1108	12,68	MSMA
1044	11,94	ametrina
675	7,72	diuron+hexazizone
416	4,76	tebutiurom

Com estas informações, os princípios ativos adotados para este estudo, da eficiência da tríplice lavagem realizada na região de Piracicaba, foram: ametrina, glifosato, MSMA e tebutiurom, por serem acondicionados em embalagens rígidas laváveis.

O princípio ativo, diuron + hexazinone, apesar de ser mais comercializado que o tebutiurom, não foi avaliado neste estudo, uma vez que a tríplice lavagem não é aplicada à sua embalagem e o destino destas, quando encaminhadas à Central de Recebimento de Embalagens de Agrotóxicos, é a incineração.

4.2 Levantamentos dos termos de responsabilidade de devolução de embalagens de agrotóxicos pertencentes à Central de Piracicaba – SP para a verificação da época do ano para a coleta

A Central de Recebimento de Embalagens Vazias de Agrotóxicos de Piracicaba – SP recolhe, de cada agente de devolução de embalagens vazias de agrotóxicos (Cooperativas, associações, Revendas, Usinas, e Destilarias, Produtores Rurais, Empresas Rurais, Autônomos,

Indústrias de Agrotóxicos, ONGs, Prefeituras, etc.), um termo de responsabilidade assegurando a tríplice lavagem das embalagens entregues.

Estes termos são documentos arquivados pela Central Piracicaba. A partir destes documentos, foi realizado um levantamento da quantidade de embalagens entregues à Central e, principalmente, o período da entrega, para os princípios ativos de interesse neste trabalho.

Pode-se notar, através dos termos de responsabilidade do ano de 2002 e do primeiro semestre de 2003, que as embalagens contendo os princípios ativos de interesse estavam presentes em quase todos os meses do ano. Por este motivo, a coleta das embalagens pôde ser realizada em qualquer período, pois as embalagens de interesse estão presentes na Central durante, praticamente, todo o ano.

4.3 Coleta das embalagens

Foram realizadas, na Central de Recebimento de Embalagens de Agrotóxicos de Piracicaba – SP (FIGURA 4.1), dez coletas de embalagens de agrotóxicos tríplice lavadas, conforme TABELA 4.2. Durante este trabalho, coletou-se 108 embalagens de ametrina, 138 embalagens de tebutirom, 155 embalagens de glifosato e 104 embalagens de MSMA.



FIGURA 4.1 Central de Recebimento de Embalagens Vazias de Piracicaba – SP

TABELA 4.2 Data da coleta e número das embalagens coletadas

Data da coleta	Número de embalagens coletadas
09/03/04	73
13/04/04	10
05/05/04	65
09/08/04	28
23/08/04	93
08/09/04	35
28/09/04	55
07/10/04	18
26/10/04	33
27/10/04	95
TOTAL	505

O procedimento de coleta foi aleatório. Procurava-se nas pilhas de embalagens, as de interesse, sem rejeitá-las por cortes ou perfurações, excesso de terra ou água. Contava-se o número de embalagens do dia e procedia-se à emissão de autorização para transporte dessas embalagens para o CAD/CDA.

As embalagens ao chegarem no Centro de Análise e Diagnóstico (CAD/CDA) foram submetidas a limpeza externa com pano úmido para eliminação de sujeira, em seguida, foram cadastradas com número específico, etiquetadas, pesadas e observadas quanto ao estado físico. Somente após este tratamento prévio e observações, é que foram submetidas a análise química quantitativa.

Durante as observações, verificou-se se a embalagem estava inteira, com ou sem tampa, amassada, furada, rasgada, cortada, com líquido, com água, ou seja, foi registrado como se apresentava.

4.4 Análise química quantitativa

As embalagens utilizadas para a análise química foram as que não apresentaram cortes ou perfurações, pois durante a agitação da embalagem, conforme a ABNT (1997a), ocorria

vazamento da água pelas perfurações durante a extração. Antes da padronização do método foi testado fazer vedação com parafilme, papel alumínio e fitas adesivas, visando a aproveitar as embalagens perfuradas, mas a vedação não foi suficientemente satisfatória para a análise química quantitativa.

A extração dos princípios ativos presentes nas embalagens foi realizada de acordo com a ABNT (1997a) para a extração da quarta água de lavagem para, na seqüência, realizar as análises específicas para cada princípio ativo.

Durante o trabalho, os volumes das embalagens mais utilizadas foram 5, 10 e 20 L. Para cada embalagem amostrada, estando sem perfurações ou cortes, para a extração da quarta água de lavagem adicionou-se $\frac{1}{4}$ da capacidade da embalagem de água desionizada e agitou-se por 30 segundos, conforme o posicionamento determinado pela NBR 13968/97 (ABNT, 1997a), ou seja, 10 segundos posicionando a tampa da embalagem na mão esquerda do analista, agitando-a na horizontal, 10 segundos com a embalagem na vertical e tampa voltada para cima e 10 segundos com a embalagem na vertical e a tampa voltada para baixo. Na FIGURA 4.1 mostra-se a agitação das embalagens no eixo horizontal sobre a bancada.

Após o esgotamento da embalagem (FIGURA 4.2) e a versão total do conteúdo da embalagem, aguardou-se o escoamento do líquido por 30 segundos (FIGURAS 4.3 e 4.4).



FIGURA 4.2 Agitação da embalagem na horizontal, conforme ABNT (1997a)



FIGURA 4.3 Esgotamento da embalagem, conforme ABNT (1997a)



FIGURA 4.4 Esgotamento total da embalagem por 30 segundos, conforme ABNT (1997a)

4.4.1 Escolha do solvente para extração de ametrina na quarta água de lavagem

O solvente para o princípio ativo adotado foi diclorometano devido a que, de acordo com WORTHING (1991), a solubilidade da ametrina em diclorometano é de 600 g.L^{-1} a 20°C . A escolha do diclorometano se deu, por ser solvente apolar e de elevada solubilidade para ametrina, utilizado pelo laboratório da ESALQ e em trabalhos com ingredientes ativos com solubilidade em diclorometano semelhante à da ametrina (BAPTISTA, BAPTISTA e BRIOSCHI, 1995).

4.4.2 Escolha do solvente para extração de tebutiurom na quarta água de lavagem

De acordo com ABNT (1985a), o tebutiurom “é solúvel em água e solúvel em clorofórmio, acetona, metanol e na maioria dos solventes orgânicos”. Para a escolha do solvente orgânico em que o tebutiurom é mais solúvel, realizou-se um teste de solubilidade com os seguintes solventes: clorofórmio, diclorometano e n-hexano. Para tanto, pesou-se três amostras de 0,1 g do padrão de tebutiurom e adicionou-se para cada amostra um volume de solvente até a solubilização total do tebutiurom.

Neste teste foi verificado que o tebutiurom é pouco solúvel ao n-hexano e solúvel ao diclorometano, sendo necessária a adição de 0,32 mL de diclorometano para a solubilização de 0,1 g do padrão de tebutiurom.

Em relação ao clorofórmio, o tebutiurom foi muito mais solúvel que no diclorometano, sendo necessária a adição de 0,22 mL para a solubilização de 0,1 g do padrão. Por ser o solvente mais solúvel no teste e indicado na literatura (ABNT, 1985a), o clorofórmio foi o solvente adotado para a extração da quarta água de lavagem.

4.4.3 Extração dos princípios ativos ametrina e tebutiurom

Para a análise de ametrina e tebutiurom, utilizou-se o método 3510 C da EPA dos Estados Unidos (U.S Environmental Protection Agency), para a extração do princípio ativo da quarta água de lavagem, seguindo as etapas:

1 tomou-se uma alíquota de 100 mL da quarta água de lavagem que foi transferida para um funil de separação de 500 mL. Juntou-se 100 mL do solvente apropriado para a extração do princípio ativo (diclorometano para ametrina e clorofórmio para tebutiurom); agitou-se vigorosamente por 1 minuto. Deixou-se em repouso para a separação das fases;

- 2 drenou-se a camada orgânica inferior (solvente de extração) para um balão de fundo chato de 500 mL, filtrando-a previamente em um funil contendo 50 g de Na₂SO₄ p.a. (sulfato de sódio anidro), restando a camada aquosa no funil de separação;
- 3 realizaram-se mais duas partições da camada aquosa com mais duas vezes 100 mL do solvente, repetindo-se os passos 1 e 2;
- 4 juntaram-se 2 gotas de etileno glicol;
- 5 evaporou-se e concentrou-se o extrato contido no balão de fundo chato em rotavapor, em banho-maria à temperatura apropriada para cada solvente, até a secura;
- 6 ressuspendeu-se o extrato com 10 mL de acetona, lavando muito bem as paredes internas do balão de fundo chato e recolheu-se em erlenmeyer de 25 mL; e,
- 7 injetaram-se as alíquotas no cromatógrafo, utilizando-se os métodos da NBR 9008 (1985b) para ametrina: análise por cromatografia em fase gasosa por padronização externa e NBR 8783 (1985a) para tebutiurom: análise por cromatografia em fase gasosa por padronização externa

4.4.4 Análise por cromatografia gasosa: ametrina e tebutiurom

Os princípios ativos, ametrina e tebutiurom, foram analisados por técnica analítica de cromatografia gasosa.

A partir da pureza do padrão de cada princípio ativo (99,3 % ametrina e 99,8 % tebutiurom), preparou-se solução padrão (conforme TABELA 4.3), seguindo-se as condições cromatográficas (TABELA 4.4 e 4.5).

TABELA 4.3 Concentração dos padrões de ametrina e tebutiurom utilizados

Princípio ativo	Concentração padrão (mgL⁻¹)
ametrina	500 a 600
tebutiurom	200 a 300

Para realizar o cálculo da concentração do ingrediente ativo na embalagem, relacionou-se a área do padrão com sua massa real, em mg, e determinou-se a massa real da amostra, a partir da área encontrada. Seguiu-se ao cálculo, conforme ABNT (1997a), determinando-se a

percentagem de remoção em cada embalagem e calculou-se a percentagem de retenção, para avaliar o princípio ativo que ficou retido. Realizou-se provas de recuperação, utilizando-se o padrão primário para cada princípio ativo na contaminação da água para extração.

TABELA 4.4 Condições cromatográficas para análise de ametrina

Parâmetro	Condição
<i>Método</i>	Padronização externa
<i>Coluna</i>	Capilar RTX-1
<i>Comprimento da coluna</i>	30 m
<i>Diâmetro interno da coluna</i>	0,32 mm
<i>Detector</i>	FID
<i>Concentração do padrão</i>	99,3 %
<i>Temperatura do injetor</i>	250 °C
<i>Temperatura do detector</i>	250 °C
<i>Temperatura da coluna</i>	190 °C
<i>Gás de arraste</i>	hidrogênio
<i>Fluxo</i>	2,0 mL por minuto
<i>Make up (complemento do gás de arraste)</i>	28 mL por minuto de nitrogênio
<i>Ar sintético</i>	300 mL por minuto
<i>Hidrogênio</i>	30 mL por minuto
<i>Split</i>	1:50
<i>Volume injeção</i>	2 µL

TABELA 4.5 Condições cromatográficas para análise de tebutiurôm

Parâmetro	Condição
<i>Método</i>	Padronização externa
<i>Coluna</i>	Capilar RTX-1
<i>Comprimento da coluna</i>	30 m
<i>Detector</i>	FID
<i>Diâmetro interno da coluna</i>	0,32 mm
<i>Concentração do padrão</i>	99,8 %
<i>Temperatura do injetor</i>	250 °C
<i>Temperatura do detector</i>	250 °C
<i>Temperatura da coluna</i>	145 °C
<i>Gás de arraste</i>	hidrogênio
<i>Fluxo</i>	2,0 mL por minuto
<i>Make up (complemento do gás de arraste)</i>	28 mL por minuto de nitrogênio
<i>Ar sintético</i>	300 mL por minuto
<i>Hidrogênio</i>	30 mL por minuto
<i>Split</i>	1:50
<i>Volume injeção</i>	2 µL

4.4.5 Análise por HPLC: dosagem de glifosato

Para análise do glifosato, utilizou-se o método oficial do Ministério da Agricultura por HPLC (high-performance liquid chromatography), Brasil (1988b).

Utilizou-se a quarta água de lavagem da embalagem (ABNT, 1997a) e diretamente retirou-se uma alíquota de 15 mL e avolumou-se para 25 mL em balão volumétrico, com a própria fase móvel para determinação no HPLC (40 mL metanol, 0,843 g KH_2PO_4 e 960 mL de água desionizada).

Pesou-se 0,02 g de padrão de glifosato, com concentração maior que 95 % de pureza, em balão volumétrico de 25 mL e realizou-se as devidas leituras.

As condições cromatográficas para análise do glifosato estão apresentadas na TABELA 4.6.

TABELA 4.6 Condições cromatográficas para análise de glifosato

Parâmetro	Condição
<i>Método</i>	Padronização externa
<i>Coluna</i>	Capilar troca iônica – Partisil 10 SAX
<i>Comprimento da coluna</i>	250 m
<i>Diâmetro interno da coluna</i>	4,6 mm
<i>Concentração do padrão</i>	95,08 %
<i>Fase móvel</i>	960 mL de água desionizada 0,843 g de KH_2PO_4 40 mL metanol pH 1,95
<i>Atenuação</i>	8
<i>Comprimento de onda</i>	199 nm
<i>Detector UV visível</i>	AUFS = 0,050
<i>Fluxo</i>	3,2 mL/min.
<i>Volume injeção</i>	10 μL

4.4.6 Análise por espectrofotometria de absorção atômica: dosagem de MSMA

Para análise do MSMA (metilarsonato monossódico) utilizou-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica para determinação de arsênio e posterior conversão através de estequiometria para o composto MSMA. Durante o trabalho foi testado o método clássico oficial do Ministério da Agricultura, para titulação potenciométrica do arsênio, mas este provou-se ineficiente para a concentração desejada (100 ppm ou 0,01%), por não ter apresentado resultados reprodutíveis.

A quarta lavagem das embalagens de MSMA foi obtida conforme ABNT (1997a). Do volume total após a quarta lavagem, coletou-se cerca de 200 mL em frascos de vidro, conforme FIGURA 4.5.



FIGURA 4.5 Coleta da quarta água de lavagem em frascos de vidro

Acidificou-se as amostras com 2 mL de ácido nítrico concentrado p.a., checando a acidez, em $\text{pH} = 2$, de cada solução com papel indicador de pH da MERCK.

Para o preparo da curva de arsênio, utilizou-se solução referência de arsênio para espectrofotometria de absorção atômica, na concentração de $1,000 \text{ mg.g}^{-1}$, rastreável ao NIST - (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - USA).

A partir desta solução, preparou-se uma curva padrão com quatro pontos, nas concentrações de 50, 100, 150 e 200 mg.L^{-1} ; e, conforme recomendação do laudo de análise,

utilizou-se ácido nítrico para todas as diluições desta curva. A curva padrão está apresentada na FIGURA 4.6.

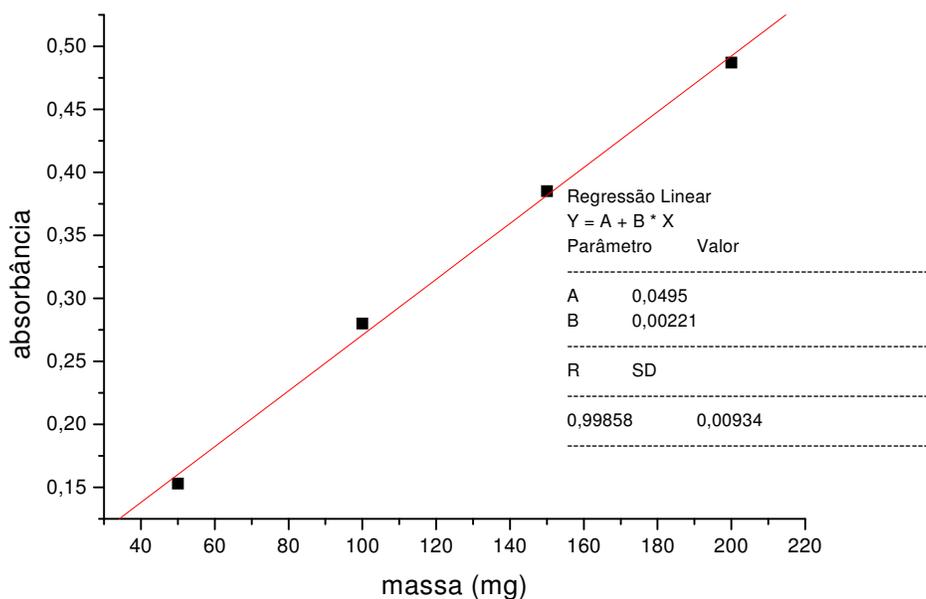


FIGURA 4.6 Curva analítica de arsênio

Para a operação do espectrofotômetro de absorção atômica, seguiram-se os parâmetros descritos na TABELA 4.7.

TABELA 4.7 Condições espectrofotométricas para análise de arsênio

Parâmetro	Condição
<i>Chama</i>	Ar - acetileno
<i>Estequiometria</i>	Redutora
<i>Corrente da lâmpada</i>	7 mA
<i>Comprimento de onda</i>	193,7 nm
<i>Fenda</i>	0,5
<i>Faixa ótima de operação</i>	50 – 200 $\mu\text{g.mL}^{-1}$
<i>Sensibilidade</i>	0,78 $\mu\text{g.mL}^{-1}$

Após o estabelecimento dos parâmetros, realizou-se a otimização do espectrofotômetro de absorção atômica para análise. Realizou-se a leitura da curva das soluções padrão, dos padrões secundários: 4-hidroxi-ácido-3 nitro-benzeno arsênico, a 98 %, e MSMA, a 29,34 % e das amostras.

As amostras que apresentaram valores acima da faixa de 200 mg.L⁻¹ foram submetidas a diluição e o procedimento de leituras no espectrofotômetro de absorção atômica foi repetido.

Realizou-se a conversão estequiométrica das leituras de arsênio para MSMA, observando que, em 100% de MSMA, 46,25% da molécula é arsênio.

4.5 Curvas analíticas para cada princípio ativo

As condições de análise e injeção para os padrões foram as mesmas das amostras. Para os princípios ativos ametrina e tebutirom foi utilizado injetor automático. As curvas foram preparadas com padrão em água desionizada e utilizadas para comparação com as curvas obtidas a partir da extração dos princípios ativos nas embalagens.

A curva analítica de ametrina foi preparada a partir do padrão de ametrina, pureza 98,38%, na concentração de 1,052 mg.mL⁻¹. Retirou-se 06 alíquotas de 100 mL de água desionizada, acrescentando-as em 06 respectivos funis de separação. Acrescentou-se a cada funil de separação as seguintes alíquotas: 1, 3, 5 e 7 mL, procedeu-se à extração líquido-líquido, com diclorometano, conforme item 4.6.2, e realizou-se um branco.

A curva analítica de glifosato foi preparada a partir da massa de 0,1099 g de padrão de glifosato, com concentração de 95,08 %, em balão volumétrico de 100 mL. Adicionou-se as seguintes alíquotas do padrão: 1, 3, 5, 7, 10 e 15 mL, em balão volumétrico de 25 mL, e completou-se o volume do balão com solução fase móvel, conforme descrição na TABELA 4.4. Procedeu-se à realização de um branco e à leitura no HPLC.

Para a curva analítica de MSMA partiu-se de uma solução padrão de MSMA na concentração de 1000 mg.L^{-1} , a partir de um padrão de pureza 48,40 %. Preparou-se a curva adicionando-se, em cada balão de 50 mL, as alíquotas de: 2,5; 5; 7,5 e 10 mL e completou-se o volume do balão com água desionizada. Realizou-se as leituras em espectrofotômetro de absorção atômica. Procedeu-se à leitura, também, de padrão secundário, 4-hidroxi-ácido-3 nitro-benzeno arsênico, a 98 %, para checagem das condições do equipamento.

As curvas analíticas são observadas nas FIGURAS 5.5 a 5.12.

A partir da massa obtida na análise da amostra contendo os respectivos ingredientes ativos no estudo do efeito matriz, pôde-se determinar pela equação da reta da curva analítica a massa correspondente à área (no caso do tebutiurum, ametrina ou glifosato) ou absorbância (no caso do MSMA) na curva do efeito matriz. Com isso foi possível verificar se havia similaridade das mesmas.

A curva analítica de tebutiurum foi preparada a partir de uma solução padrão, na concentração de $1,068 \text{ mg.mL}^{-1}$ (o padrão utilizado foi com pureza 99,8 %). Foram utilizados 06 funis de separação contendo alíquotas de 100 mL de água desionizada. Em cada funil de separação acrescentou-se alíquotas deste padrão: 1, 3, 5 e 7 mL. Em seguida, procedeu-se à extração líquido-líquido, com clorofórmio, conforme USEPA (2004), realizando, também, um branco.

4.6 Efeito matriz nas embalagens

Para verificar se há algum interferente alterando o resultado obtido nos métodos analíticos empregados foi feito o teste de efeito matriz.

Para cada princípio ativo, construiu-se outra curva analítica, usando além das concentrações dos padrões em água desionizada, alíquotas da água de quarta lavagem das embalagens.

O procedimento para elaboração da curva analítica com a água da quarta lavagem foi o mesmo para a curva analítica (item 4.5), apenas com a adição das alíquotas das amostras da quarta água de lavagem: na análise de ametrina e tebutiuram, ao invés da utilização da alíquota de 100 mL de água desionizada foi utilizada alíquotas de 100 mL da amostra de embalagem tríplice lavada de cada ingrediente ativo; na análise de glifosato foi acrescentado aos balões volumétricos para a curva matriz, alíquota de 5 mL da embalagem tríplice lavada e o volume do balão foi completado com solução de fase móvel. Na análise de MSMA, a alíquota adicionada da quarta água de lavagem foi de 10 mL em cada balão para a curva para efeito matriz.

Após a leituras determinação das duas curvas analíticas (padrão e de efeito matriz), realizou-se os cálculos.

A massa de ingrediente ativo presente (x) foi calculada para área nula ($y = 0$) na equação da curva analítica com amostra da quarta água de lavagem. Na equação da curva analítica com água desionizada foi calculada a massa (x) correspondente ao valor da área (y) obtido com a solução branco com amostra de quarta água de lavagem. Os valores de massa obtidos pelas duas curvas foram comparadas.

O estudo do efeito matriz foi feito para os quatro princípios ativos.

4.7 Limite de Detecção (LOD), Limite de Determinação e Limite de Quantificação (LOQ) dos métodos analíticos

O Limite de Detecção (LOD) foi verificado com o fabricante de cada equipamento utilizado.

O Limite de Determinação (LOQ) foi verificado para checar se o método analítico atendia à quantificação dos ingredientes ativos na concentração de 100 mgL^{-1} . Para isso, ajustou-se as condições de cada equipamento para análise, realizou-se um branco para verificação de interferências, tanto do meio reacional, como de ambiente e manipulação. Preparou-se uma

solução com concentração igual a um quarto do teor do analito desejado (25 mgL^{-1}), conforme Leite (2002).

Verificou-se se houve a ocorrência de repetitividade de análise para a mesma amostra, ou seja, fez-se dez vezes a leitura, a partir da mesma amostra de 25 mgL^{-1} .

Para o LOQ preparou-se, para cada princípio ativo, uma curva analítica nas concentrações de 0,25; 0,50; 1,00 e 5,00 mg.L^{-1} , verificando o valor de quantificação confiável para emissão de cada resultado analítico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão divididos a partir da avaliação física das embalagens, efeito matriz dos métodos analíticos utilizados, avaliação química de acordo com a ABNT (1997a), relação do volume das embalagens com a adequação da ABNT (1997a), faixa residual de ingrediente ativo encontrado nas embalagens e discussão dos resultados analíticos.

5.1 Avaliação física das embalagens

As condições das embalagens coletadas e a quantidade observada podem ser verificadas na TABELA 5.1.

TABELA 5.1 Condições físicas das embalagens coletadas

estado das embalagens	nº
amassada com líquido	1
amassada sem tampa	1
cortada	54
cortada com tampa	1
furada	23
furada com tampa	3
furada e amassada	1
furada sem tampa	3
inteira	223
inteira amassada	1
inteira com água	20
inteira com líquido	18
inteira com líquido escuro	6
inteira com tampa	42
inteira levemente amassada	1

continua...

TABELA 5.1 Condições físicas das embalagens coletadas

estado das embalagens	conclusão
	n ^o
inteira sem tampa	74
inteira sem tampa com líquido	4
levemente amassada	2
levemente amassada sem tampa	2
rasgada	11
rasgada sem tampa	14
total	505

Na observação das embalagens, se estão inteiras, com ou sem tampa, rasgadas, amassadas, perfuradas, com líquido ou qualquer outro material, entre outras observações, encontrou-se fatos importantes.

As embalagens inteiras foram de interesse no estudo, pelo fato de conseguir-se determinar quantitativamente todo o seu conteúdo, o que diferiu das cortadas, rasgadas ou perfuradas que, durante a extração, conforme ABNT (1997a), resultaram em perdas durante a necessária agitação criteriosa, indicada pela Norma ABNT (1997a).

Algumas embalagens de vinte litros apresentaram pequeno volume de água no seu interior, podendo ser de chuva, verificado nos dias de maior umidade, ou resto de água da tríplice lavagem e que não foram descartadas.

Foram detectadas, também, embalagens com restos de material, tais como, rótulo, bula, lacre aluminizado da tampa, batoque de papelão, resíduo de queima (“fuligem”), até mesmo querosene, o que mostra que as mesmas tiveram uma reutilização indevida.

As embalagens de MSMA, que apresentaram querosene não foram analisadas, por segurança e por que este solvente, em espectrofotômetro de absorção atômica, dificulta e limita a garantia dos resultados.

Durante a análise física, em algumas embalagens de ametrina, foi verificada a presença de líquido castanho escuro, com odor aliáceo no interior das embalagens. Estas características físicas são distintas da ametrina, que é uma suspensão concentrada de coloração branca. Esta

observação deve-se, provavelmente, à mistura com herbicida, realizada no campo, de 2,4 D e ametrina, para a aplicação em cultura de cana-de-açúcar, pois na região de Piracicaba 75 % das culturas são de cana-de-açúcar, conforme levantamento dos receituários agrônômicos de 2001, apresentado na TABELA 5.2.

TABELA 5.2 Percentagem das culturas da região de Piracicaba – SP, de acordo com o levantamento dos receituários agrônômicos de 2001.

nº receitas	%	CULTURAS
6499	74,35	cana-de-açúcar
440	5,03	milho
276	3,16	pastagens
242	2,77	áreas não cultivadas
230	2,63	cítrus
185	2,12	diversas
162	1,85	feijão
146	1,67	tomate
55	0,63	pimentão
46	0,53	melancia

As embalagens inteiras representaram 68 % do total coletado, conforme apresentado na FIGURA 5.1.

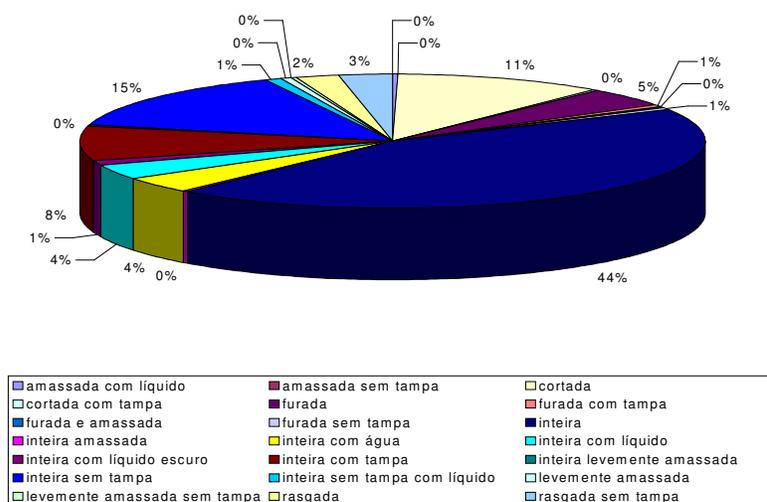


FIGURA 5.1 Representação do percentual das condições físicas das embalagens coletadas

Coletou-se, durante o estudo, 505 embalagens. O número de embalagens analisadas, por estarem inteiras foi 321, evitando qualquer perda quantitativa durante a análise química, e o número de embalagens descartadas foi 184. Na TABELA 5.3, pode-se verificar as quantidades de embalagens coletadas, analisadas e descartadas, por ingrediente ativo.

TABELA 5.3 Relação das embalagens coletadas, analisadas e descartadas por ingrediente ativo

Ingrediente ativo	embalagens coletadas	embalagens analisadas	embalagens descartadas
Ametrina	108	70	38
Glifosato	155	75	80
MSMA	104	72	32
Tebutiurum	138	104	34
Total	505	321	184

Conforme FIGURAS 5.2 e 5.3, embalagens do ingrediente ativo glifosato foram as mais coletadas mas, também, as mais descartadas, uma vez que a maioria de suas embalagens não estava inteira e, portanto, válida para análise química quantitativa.

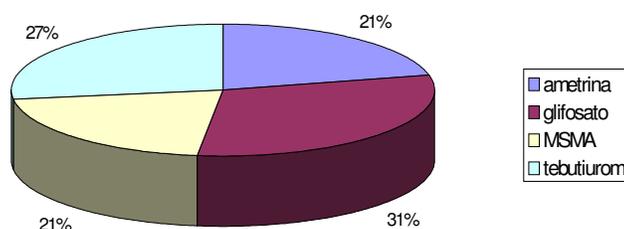


FIGURA 5.2 Representação do percentual das embalagens coletadas, por princípio ativo

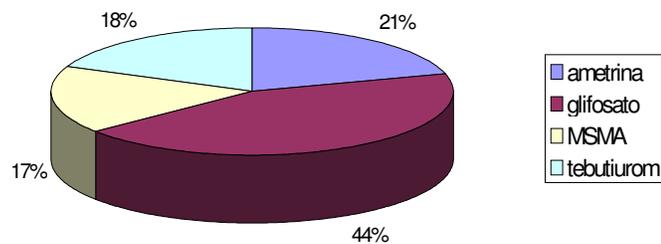


FIGURA 5.3 Representação do percentual das embalagens descartadas por princípio ativo

O número de embalagens de tebutiurom descartadas foi baixo, representando 18 %. O descarte de embalagens mais baixo foi 17 %, conforme FIGURA 5.3, que foram as embalagens de MSMA. Estes números mostram que as embalagens de MSMA e tebutiurom não foram perfuradas após o procedimento da tríplice lavagem.

O maior número de análises realizadas foi das embalagens contendo o ingrediente ativo tebutiurom (FIGURA 5.4).

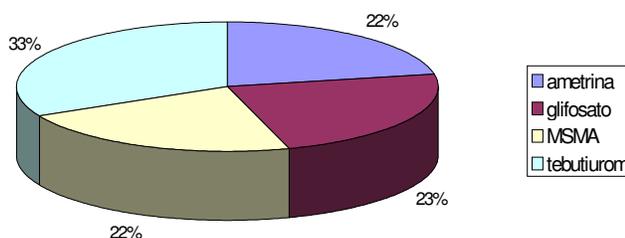


FIGURA 5.4 Representação do percentual das embalagens analisadas por princípio ativo

5.2 Efeito matriz

Os gráficos das curvas analíticas de todos os ingredientes ativos e das curvas do estudo de efeito matriz estão apresentados neste item.

5.2.1 Gráficos das curvas analíticas com água desionizada

Os gráficos das curvas analíticas com água desionizada encontram-se nas FIGURAS 5.5 a 5.8.

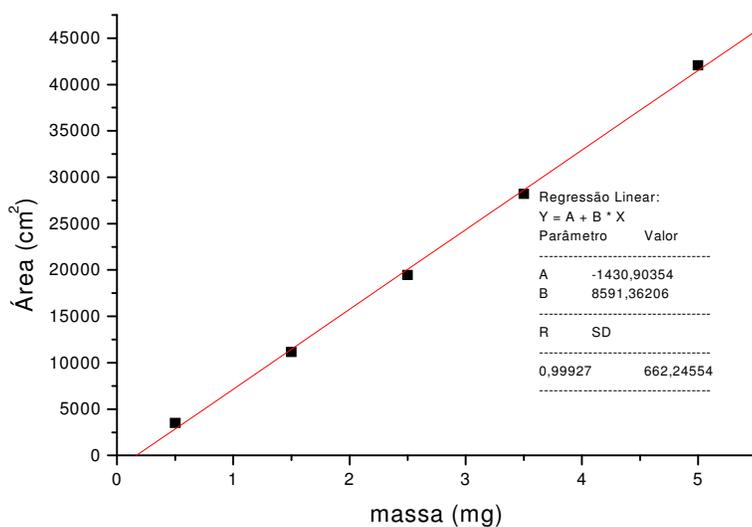


FIGURA 5.5 Curva analítica de ametrina

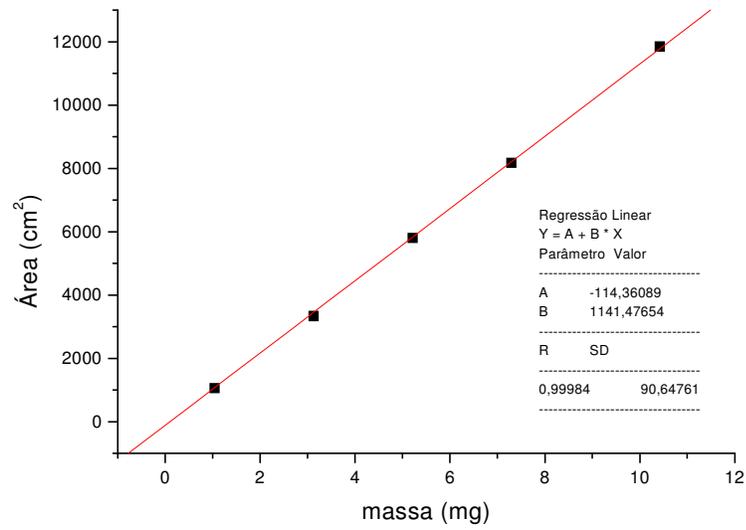


FIGURA 5.6 Curva analítica de glifosato

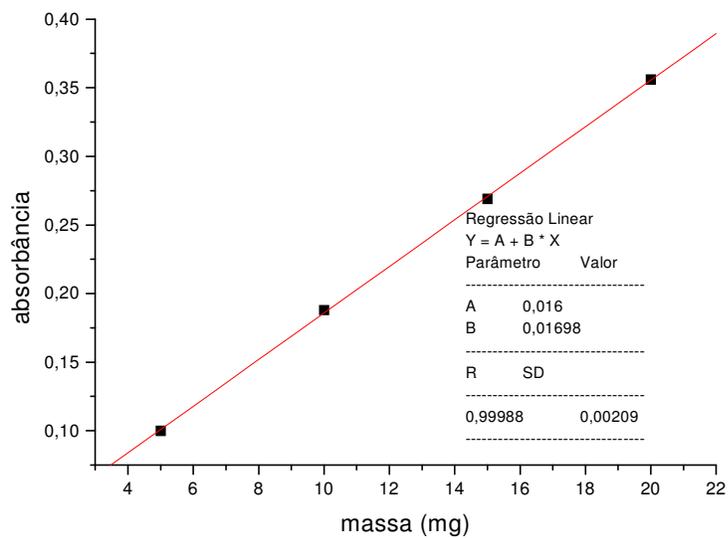


FIGURA 5.7 Curva analítica de MSMA

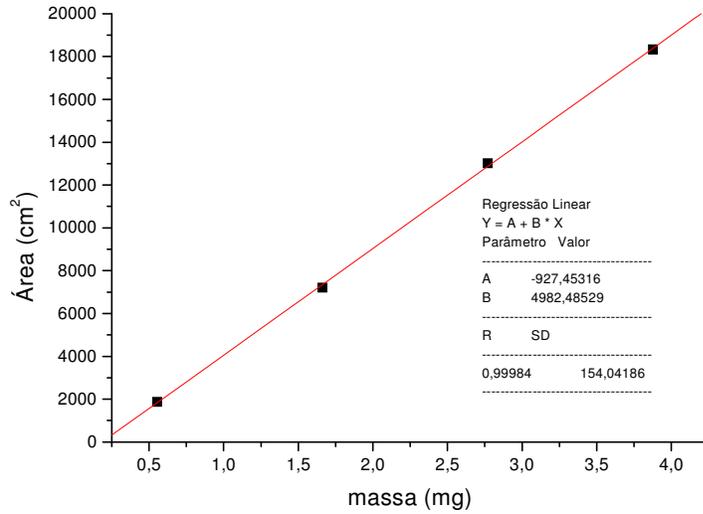


FIGURA 5.8 Curva analítica de tebutirom

5.2.2 Gráficos das curvas analíticas com água da quarta lavagem da embalagem

Os gráficos do estudo de efeito matriz são verificadas nas FIGURAS 5.9 a 5.12

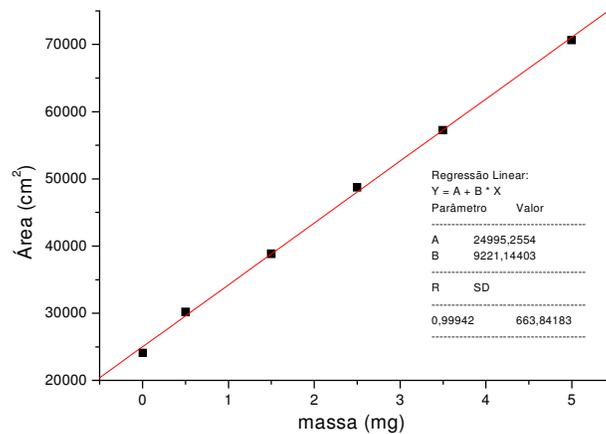


FIGURA 5.9 Curva analítica ametrina com água da quarta lavagem para verificação de efeito matriz

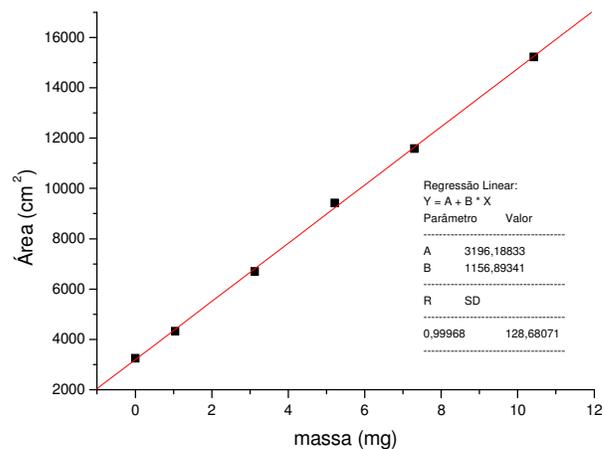


FIGURA 5.10 Curva analítica glifosato com água da quarta lavagem para verificação de efeito matriz

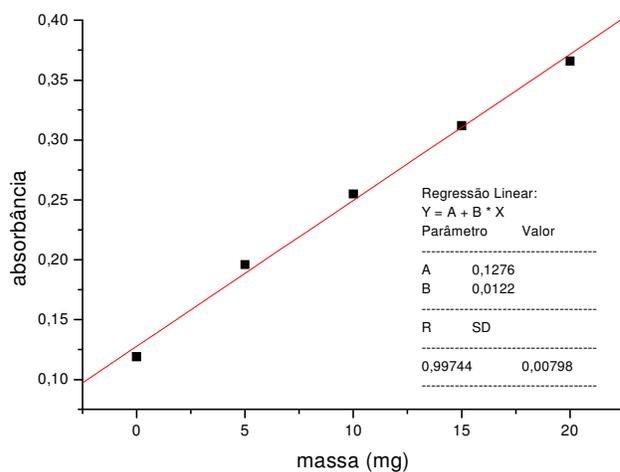


FIGURA 5.11 Curva analítica MSMA com água da quarta lavagem para verificação de efeito matriz

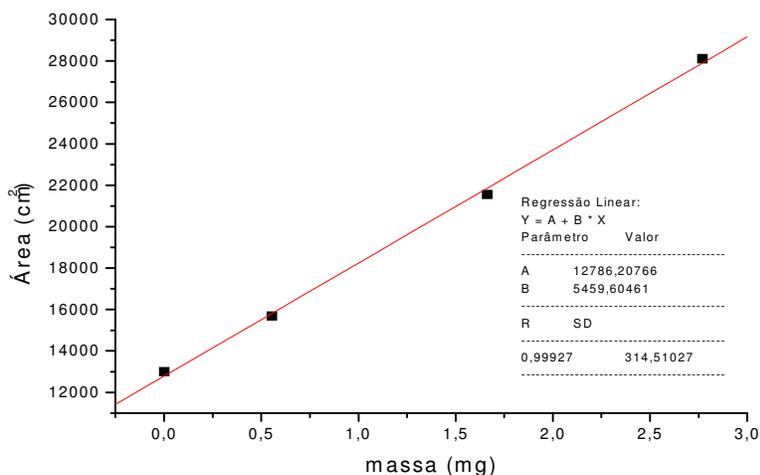


FIGURA 5.12 Curva analítica tebutiurom com água da quarta lavagem para verificação de efeito matriz

A comparação das massas obtidas durante o estudo do efeito matriz nas embalagens, encontram-se relacionados na TABELA 5.4.

TABELA 5.4 Comparação das massas obtidas a partir da curva analítica e da curva efeito matriz

Princípio ativo	Massa de correlação com curva padrão (mg)	Massa de correlação com curva de efeito matriz (mg)	% Erro
Ametrina	2,9726	2,7106	8,81
Glifosato	2,9496	2,7627	6,34
MSMA	10,0707	10,4590	3,72
Tebutiurum	2,7966	2,3420	16,26

A similaridade dos resultados indica a não interferência da matriz nos resultados, caso contrário, o componente de estudo possui efeito matriz e o método não é adequado para as determinações.

Observando-se as porcentagens de erro, pode-se verificar que quanto maior a massa trabalhada nas curvas, menor o erro encontrado, o que mostra que numa concentração ideal para cada princípio ativo, qualquer uma das curvas pode ser utilizada.

5.3 Avaliação química das embalagens

Determinou-se quantitativamente o resíduo de princípio ativo presente nas embalagens, expressando-se os resultados em termos de percentagem de retenção, ou seja, quanto ficou retido na embalagem.

Os limites de detecção (LOD) dos equipamentos utilizados e os limites de quantificação (LOQ) determinados em cada método analítico estão descritos na TABELA 5.5

TABELA 5.5 LOD e LOQ dos métodos analíticos

Princípio ativo	LOD	LOQ (mgL⁻¹)
Ametrina	2 pq	0,5
Glifosato	0,02 mAU (unidades de absorbância)	5
MSMA	42 µg.L	0,25
Tebutiurum	2 pg	5

Os métodos utilizados foram testados através do limite de determinação, verificando-se a repetibilidade dos resultados de numa mesma solução na concentração de 25 mgL⁻¹.

De acordo com a ABNT (1997a), o método analítico para determinação de ingredientes ativos em embalagens de agrotóxicos deve ter um nível de sensibilidade igual ou inferior a 0,5mgL⁻¹. Para os princípios ativos tebutiurum e glifosato, os limites de quantificação foram superiores ao estipulado por norma, mas este fato não comprometeu o interesse deste estudo, uma vez que a avaliação dos resultados se deu pela verificação do parâmetro estabelecido, que é a concentração de 100 mgL⁻¹.

Na TABELA 5.6 verifica-se as porcentagens de retenção encontradas nas embalagens de ametrina. Pode-se notar que, das 70 amostras realizadas, 53 apresentaram resultados superiores aos estabelecidos pela ABNT (1997a) e 17 embalagens em conformidade com a Norma.

TABELA 5.6 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo ametrina nas embalagens

Número da amostra	Percentagem de retenção	Conformidade com a ABNT (1997a)
61	7,0143	Não
129	0,0452	Não
130	0,2389	Não
132	0,2431	Não
133	<0,000005	Sim
136	0,8954	Não
159	0,0180	Não
160	0,2347	Não
161	1,0375	Não
162	0,5623	Não
163	0,7040	Não
164	1,4301	Não
165	0,0617	Não
286	0,3004	Não
287	0,1442	Não
288	0,0531	Não
289	0,0578	Não
290	0,2279	Não
293	0,0467	Não
294	0,0654	Não
346	2,0077	Não
347	0,0067	Sim
348	0,1258	Não
349	0,2009	Não
350	0,0184	Não
351	0,0110	Não
352	0,0291	Não
353	0,0479	Não
354	0,0178	Não
355	0,0023	Sim
356	0,0075	Sim
357	0,0991	Não
358	0,0094	Sim
359	0,0567	Não
360	0,0405	Não
361	0,0021	Sim
362	0,0344	Não
363	<0,000005	Sim

continua...

TABELA 5.6 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo ametrina nas embalagens

Número da amostra	Percentagem de retenção	conclusão
		Conformidade com a ABNT (1997a)
364	0,0269	Não
365	0,0039	Sim
367	0,0274	Não
368	0,2402	Não
369	0,0083	Sim
370	0,0502	Não
371	0,1661	Não
373	0,0982	Não
374	0,0338	Não
375	0,0645	Não
376	0,2666	Não
377	0,0253	Não
378	0,0569	Não
379	0,0249	Não
380	0,0247	Não
381	0,0160	Não
384	0,0597	Não
385	0,0231	Não
386	0,0152	Não
388	0,0086	Sim
389	0,1792	Não
390	0,0435	Não
391	0,0507	Não
393	0,0908	Não
396	0,0099	Sim
400	0,0066	Sim
496	0,0071	Sim
497	0,0466	Não
498	0,0086	Sim
500	<0,000005	Sim
502	0,0075	Sim
504	0,0129	Não
média	0,2543	Não

Na TABELA 5.7 verifica-se as porcentagens de retenção encontradas nas embalagens de glifosato. Pode-se notar que, das 75 amostras realizadas, 49 apresentaram resultados superiores aos estabelecidos pela ABNT (1997a), ou seja, acima de 0,01 %; e, apenas, 26 embalagens encontraram-se em conformidade com a Norma.

TABELA 5.7 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo glifosato nas embalagens

Número da amostra	Percentagem de retenção	Conformidade com a ABNT (1997a)
31	<0,00005	Sim
40	<0,00005	Sim
42	<0,00005	Sim
43	<0,00005	Sim
44	<0,00005	Sim
45	<0,00005	Sim
46	0,0828	Não
50	0,0083	Sim
104	0,0910	Não
107	0,0406	Não
108	0,0173	Não
109	<0,00005	Sim
110	0,0585	Não
111	<0,00005	Sim
112	0,1337	Não
115	<0,00005	Sim
117	0,0286	Não
118	<0,00005	Sim
119	<0,00005	Sim
120	0,6282	Não
122	0,0469	Não
123	0,0060	Sim
154	0,1766	Não
155	<0,00005	Sim
157	<0,00005	Sim
158	<0,00005	Sim
181	0,0061	Sim
182	<0,00005	Sim
183	0,9065	Não
185	<0,00005	Sim
186	0,1084	Não
187	<0,00005	Sim
188	<0,00005	Sim
189	0,0128	Não
190	0,1588	Não
191	<0,00005	Sim
192	<0,00005	Sim
193	0,0204	Não

continua...

TABELA 5.7 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo glifosato nas embalagens

Número da amostra	Percentagem de retenção	conclusão
		Conformidade com a ABNT (1997a)
194	<0,00005	Sim
195	<0,00005	Sim
196	<0,00005	Sim
197	0,0074	Sim
198	<0,00005	Sim
199	0,7040	Não
200	<0,00005	Sim
202	0,1337	Não
203	<0,00005	Sim
205	0,1039	Não
207	<0,00005	Sim
261	0,0126	Não
283	0,2069	Não
284	<0,00005	Sim
262	<0,00005	Sim
263	<0,00005	Sim
264	<0,00005	Sim
265	0,1907	Não
266	0,0184	Não
267	<0,00005	Sim
268	<0,00005	Sim
269	<0,00005	Sim
270	<0,00005	Sim
271	<0,00005	Sim
273	<0,00005	Sim
274	<0,00005	Sim
275	<0,00005	Sim
276	<0,00005	Sim
277	<0,00005	Sim
278	0,1885	Não
279	0,0182	Não
280	<0,00005	Sim
281	<0,00005	Sim
282	0,6208	Não
331	0,0464	Não
333	<0,00005	Sim
339	<0,00005	Sim
média	0,0638	Não

Na TABELA 5.8 verifica-se as porcentagens de retenção encontradas nas embalagens de MSMA. Pode-se notar que, das 72 amostras realizadas, 42 apresentaram resultados superiores aos estabelecidos pela ABNT (1997a), ou seja, acima de 0,01 %; e, apenas 30 embalagens encontraram-se em conformidade com a Norma.

TABELA 5.8 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo MSMA nas embalagens

Número da amostra	Percentagem de retenção	Conformidade com a ABNT (1997a)
402	2,1057	Não
404	0,0004	Sim
405	0,0344	Não
406	0,0115	Não
407	0,0032	Sim
408	0,0032	Sim
409	0,0032	Sim
410	0,0032	Sim
412	0,0311	Não
413	0,1700	Não
415	0,0032	Sim
417	0,1390	Não
418	0,0807	Não
422	0,0156	Não
423	0,0292	Não
424	0,0128	Não
425	0,0074	Sim
426	0,0065	Sim
427	0,0467	Não
428	0,0162	Não
429	0,0244	Não
430	0,0056	Sim
431	0,0149	Não
432	0,1269	Não
433	0,0285	Não
434	0,0162	Não
435	0,0359	Não
436	0,0065	Sim
437	0,0056	Sim
438	0,0141	Não
439	0,0084	Sim

continua...

TABELA 5.8 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo MSMA nas embalagens

continuação

Número da amostra	Percentagem de retenção	Conformidade com a ABNT (1997a)
440	0,0054	Sim
441	0,0056	Sim
442	0,0592	Não
446	0,0117	Não
447	0,0298	Não
448	0,0208	Não
449	0,1604	Não
450	0,0396	Não
451	0,0104	Não
452	0,0069	Sim
453	0,9051	Não
454	0,0071	Sim
455	0,0820	Não
456	0,0880	Não
457	0,0041	Sim
458	0,0050	Sim
459	0,0545	Não
460	0,2097	Não
461	0,6798	Não
462	0,4474	Não
463	0,0102	Não
464	0,0238	Não
465	0,0024	Sim
466	0,0041	Sim
467	0,0621	Não
468	0,0009	Sim
469	0,1226	Não
470	0,0041	Sim
471	0,1916	Não
472	0,0130	Não
473	0,0004	Sim
475	0,0009	Sim
476	0,0967	Não
477	0,0054	Sim
478	0,0024	Sim
479	0,0629	Não
481	0,0309	Não

continua...

TABELA 5.8 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo MSMA nas embalagens

Número da amostra	Percentagem de retenção	Conformidade com a ABNT (1997a)
485	0,0037	Sim
486	0,0022	Sim
488	0,0015	Sim
489	0,0074	Sim
média	0,0902	Não

Na TABELA 5.9, verifica-se as porcentagens de retenção encontradas nas embalagens de tebutiurom. Pode-se notar que, das 104 amostras realizadas, 75 apresentaram valores superior aos estabelecidos pela ABNT (1997a), ou seja, acima de 0,01 %; e, apenas, 29 embalagens encontraram-se em conformidade com esta Norma.

TABELA 5.9 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo tebutiurom nas embalagens

Número da amostra	Percentagem de retenção	Conformidade com a ABNT (1997a)
1	0,0130	Não
2	0,0462	Não
3	0,0033	Sim
4	0,5844	Não
7	0,0638	Não
8	0,0006	Sim
9	0,0350	Não
10	0,0714	Não
12	0,0118	Não
13	0,0093	Sim
14	0,0296	Não
15	0,0704	Não
16	0,0018	Sim
17	0,0192	Não
19	0,6022	Não
20	0,6804	Não
22	0,0374	Não
23	0,0138	Não
24	0,0041	Sim

continua...

TABELA 5.9 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo tebutirom nas embalagens

continuação

Número da amostra	Percentagem de retenção	Conformidade com a ABNT (1997a)
25	0,2523	Não
28	0,0215	Não
29	0,0719	Não
74	0,0023	Sim
75	0,0040	Sim
76	0,0039	Sim
77	0,0014	Sim
78	0,0070	Sim
79	0,0041	Sim
81	<0,00005	Sim
83	0,0043	Sim
84	0,0622	Não
85	0,0030	Sim
86	0,0128	Não
87	0,0023	Sim
89	0,0046	Sim
90	0,0543	Não
91	0,0065	Sim
92	0,0002	Sim
93	0,0074	Sim
94	0,0008	Sim
95	0,0013	Sim
97	0,0076	Sim
98	0,0004	Sim
99	0,0017	Sim
100	0,0102	Não
101	0,0086	Sim
103	0,0007	Sim
139	0,0244	Não
140	0,0268	Não
141	0,0033	Sim
143	0,0937	Não
144	0,0586	Não
145	0,0527	Não
146	0,0656	Não
147	0,0147	Não
148	0,0176	Não
149	0,0215	Não

continua...

TABELA 5.9 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo tebutirom nas embalagens

continuação

Número da amostra	Percentagem de retenção	Conformidade com a ABNT (1997a)
150	0,1038	Não
151	0,6337	Não
152	0,0463	Não
153	0,1759	Não
167	7,2469	Não
168	3,0613	Não
169	0,0233	Não
170	1,8489	Não
171	2,2325	Não
172	0,0456	Não
173	0,0631	Não
174	0,3329	Não
175	6,6903	Não
176	0,0641	Não
177	2,6480	Não
178	3,2591	Não
179	0,0531	Não
210	0,0347	Não
212	0,0829	Não
213	0,0952	Não
214	0,9224	Não
215	0,0443	Não
217	0,0157	Não
219	0,0540	Não
220	0,2015	Não
221	0,9590	Não
222	0,0995	Não
223	0,0601	Não
224	0,1631	Não
225	0,1556	Não
228	0,0115	Não
230	0,4746	Não
231	0,0786	Não
235	0,0636	Não
236	0,1860	Não
238	0,5060	Não
239	0,1165	Não
242	0,1363	Não

continua...

TABELA 5.9 Percentagem de retenção e conformidade com a ABNT (1997a) do princípio ativo tebutirom nas embalagens

Número da amostra	Percentagem de retenção	conclusão
		Conformidade com a ABNT (1997a)
243	0,4296	Não
244	0,1341	Não
246	0,0956	Não
247	0,0531	Não
248	0,3461	Não
249	0,1699	Não
250	0,0806	Não
252	0,0064	Sim
257	0,0327	Não
Média	0,3607	Não

Analisando-se os valores médios da percentagem de retenção de cada ingrediente ativo, pode-se verificar que o tebutirom apresentou o maior valor médio, em seguida a ametrina, MSMA e glifosato, conforme FIGURA 5.13.

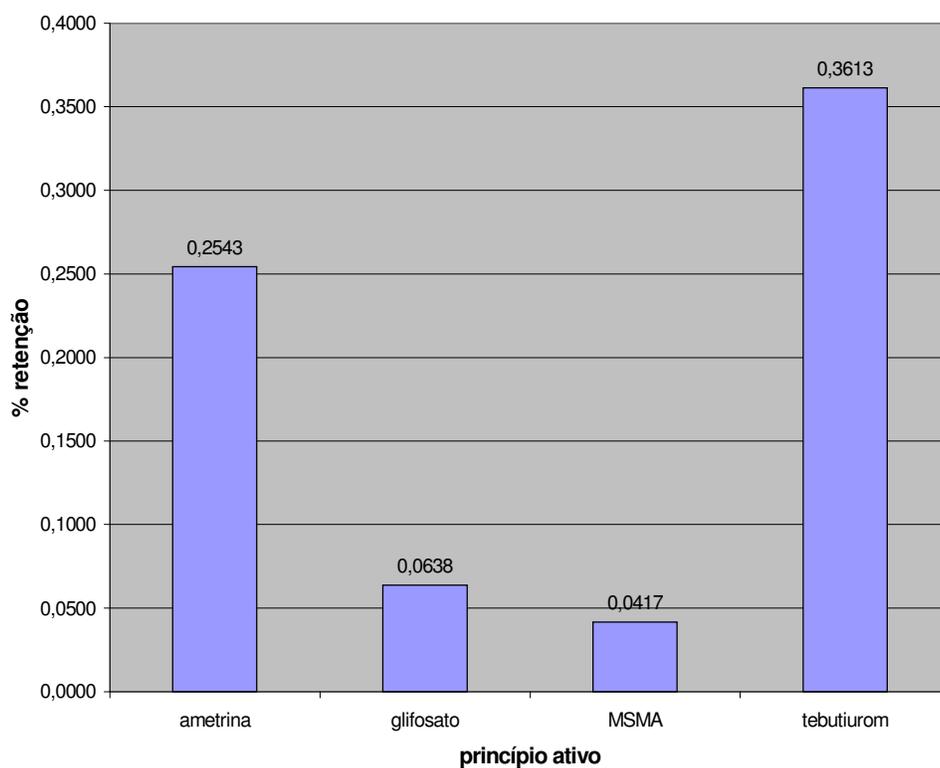


FIGURA 5.13 Valores médios da percentagem de retenção dos princípios ativos

5.4 Avaliação dos resultados de acordo com ABNT (1997a)

A partir das porcentagens de retenção de cada princípio ativo, pode-se avaliar quais resultados encontram-se em acordo ou desacordo com a Norma. Observa-se, conforme TABELA 5.10, que o maior número de resultados são de não conformidade com a Norma ABNT (1997a). Pode-se verificar, também, que a faixa de valores dos resultados encontrados variou de forma ampla. Para MSMA, os valores limites encontrados foram de 0,0004 a 2,1007 %; tebutiurum, de valor não detectado a 7,2469 %; glifosato e MSMA, apresentaram o seu ponto mínimo como valor não detectado e como pontos máximos, respectivamente, 0,9065 % e 7,0143 %. Estes resultados mostram que tanto houveram embalagens dentro da Norma (ABNT, 1997a), com pouco resíduo, como houveram resultados de embalagens contendo restos de agrotóxico não utilizado.

Duas formulações foram testadas, neste estudo: *concentrado solúvel e suspensão concentrada*. Os ingredientes ativos de formulação suspensão concentrada tiveram o maior número de embalagens fora da Norma (ABNT, 1997a), devido à própria dificuldade de remoção para este tipo de formulação. Já os ingredientes ativos de formulação concentrado solúvel, cuja formulação apresenta maior solubilidade em água, ao contrário do que se esperava, pois apresentam maior facilidade de remoção em água em relação as suspensões concentradas, também apresentaram resultados fora da Norma (ABNT, 1997a).

Obteve-se que 34,67 % das embalagens com glifosato, 58,33 % com MSMA, 75,71 % com ametrina e 73,07 % com tebutiurum estavam em não conformidade com a Norma (ABNT, 1997a). O glifosato foi o princípio ativo com menor número de não conformidade em relação aos demais ativos estudados, mas independente da formulação do agrotóxico, o procedimento da tríplex lavagem não foi executado adequadamente, pois houve muitas não conformidades.

TABELA 5.10 Relação dos princípios ativos com seus valores máximos e mínimos

Princípio ativo	nº de amostras em não conformidade com a ABNT (1997a)	nº de amostras em conformidade com a ABNT (1997a)	Ponto mín. (%)	Ponto máx. (%)
ametrina	53	17	ND	7,0143
glifosato	26	49	ND	0,9065
MSMA	42	30	0,0004	2,1057
tebutiurom	76	28	ND	7,2469

ND = resultado não detectado pelo método

Na FIGURA 5.14 pode-se verificar os resultados em não conformidade com a Norma ABNT (1997a), 61 % do total analisado, e na FIGURA 5.15 pode-se verificar os resultados em conformidade com a Norma ABNT (1997a), 38 %.

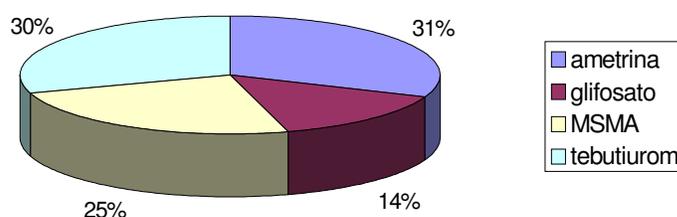


FIGURA 5.14 Seqüência de não conformidade dos resultados dos princípios ativos

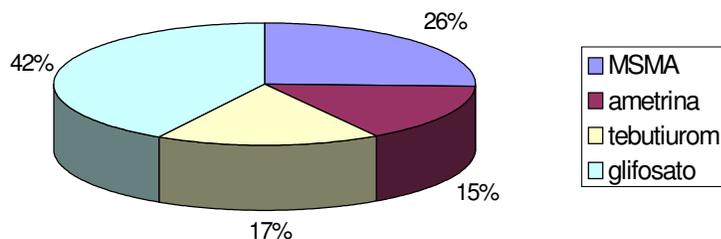


FIGURA 5.15 Seqüência de conformidade dos resultados dos princípios ativos

De acordo com as FIGURAS 5.16 a 5.19, os princípios ativos com maior número de resultados em conformidade com a ABNT (1997a), em ordem decrescente, foram glifosato,

MSMA, tebutirom e ametrina. É importante lembrar que os princípios ativos de formulação concentrado solúvel, glifosato e MSMA, apresentaram o maior número de resultados em conformidade com a Norma, enquanto que tebutirom e ametrina, cuja formulação é suspensão concentrada, apresentaram o maior número de resultados em não conformidade com a Norma.

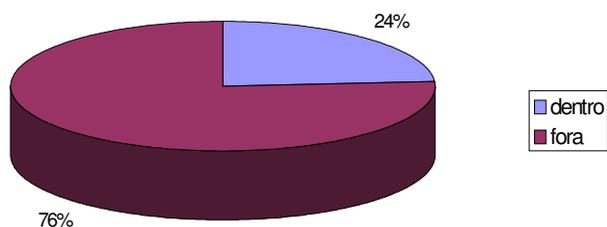


FIGURA 5.16 Percentagem dos resultados de ametrina em conformidade ou não com a ABNT (1997a)

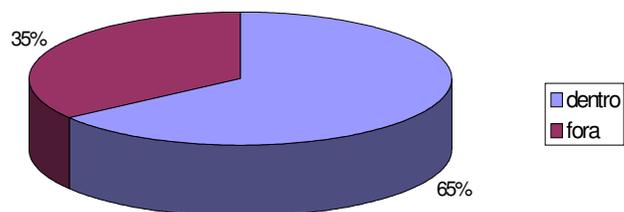


FIGURA 5.17 Percentagem dos resultados de glifosato em conformidade ou não com a ABNT (1997a)

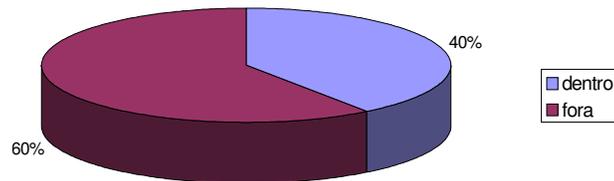


FIGURA 5.18 Percentagem dos resultados de MSMA em conformidade ou não com a ABNT (1997a)

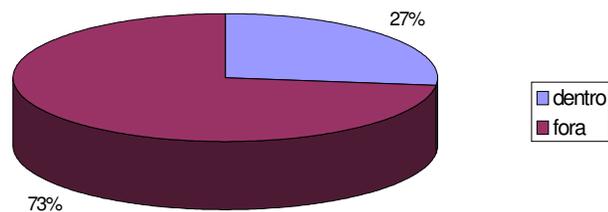


FIGURA 5.19 Percentagem dos resultados de tebutirom em conformidade ou não com a ABNT (1997a)

A formulação de concentrado solúvel, após diluição em água, forma uma solução verdadeira do(s) ingrediente(s) ativo(s), enquanto a suspensão concentrada, mantém-se uma suspensão estável de ingrediente(s) ativo(s) (suspensão coloidal), quando diluída em água (ABNT, 1997b).

Neste estudo, as embalagens de princípios ativos de formulação concentrado solúvel apresentaram um número maior de resultados em conformidade com a Norma (ABNT, 1997a), possivelmente porque esta formulação tem maior afinidade com água e, portanto, é mais removível com a tríplice lavagem.

Mas como predominam as não conformidades (61,4 %), o produtor está, na prática, jogando produto fora, o que acarreta em perda financeira e aumentando o risco ambiental

decorrente de uma disposição inadequada, além de tornar o ambiente insalubre (ou mesmo perigoso) às pessoas encarregadas de manuseá-las.

É de extrema importância, comprovada neste trabalho, que haja um esforço no sentido de fortalecer e incrementar o treinamento e a consciência ambiental dos produtores usuários de agrotóxicos.

5.5 Relação do volume das embalagens com a adequação com a ABNT

As embalagens analisadas representaram 39 % de todas as embalagens coletadas (FIGURA 5.20). Das embalagens analisadas, 44 % eram de 20 litros, 12 % de 10 litros e 44 % de 5 litros (FIGURA 5.21).

Na Tabela 5.11 verifica-se o volume das embalagens analisadas e os seus resultados em conformidade com a Norma.

TABELA 5.11 Relação do volume das embalagens analisadas x resultados em conformidade com a Norma ABNT (1997)

Tipo	nº embalagens coletadas	nº embalagens analisadas	% resultados em conformidade com a ABNT (1997a)	% resultados em não conformidade com a ABNT (1997a)
05 litros	230	142	38,03	61,97
10 litros	62	39	64,10	35,9
20 litros	213	140	30,71	69,29

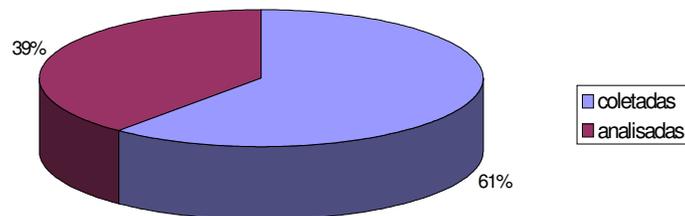


FIGURA 5.20 Representação percentual das embalagens coletadas x embalagens analisadas

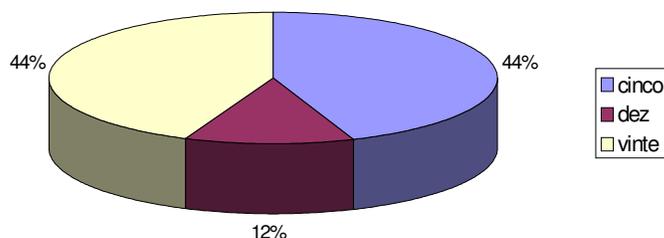


FIGURA 5.21 Representação percentual das embalagem analisadas

Comparando-se os resultados obtidos com o volume das embalagens analisadas (TABELA 5.11), pode-se verificar que as embalagens de capacidade 20 litros apresentaram maior número de embalagens em desacordo com a Norma ABNT (1997a), seguida pelas de 05 litros e por último a de 10 litros (FIGURA 5.22). Esperava-se que, quanto menor a embalagem, melhor seriam os resultados em termos de conformidade com a Norma, pois tríplice lavagem seria mais facilmente executada. Então, a ordem de embalagens em não conformidade seria 20 litros, seguida por 10 litros e, por último, 05 litros. Mas, as embalagens de 10 litros apresentaram-se mais descontaminadas que as de 05 litros, possivelmente pelo fato de que a maioria das embalagens coletadas de 10 litros continham o princípio ativo glifosato que, conforme resultados demonstrados anteriormente (FIGURA 5.22), foi o princípio ativo de melhor remoção das embalagens. Na FIGURA 5.23 pode-se verificar que as embalagens de 10 litros apresentaram-se com maior número de resultados em conformidade.

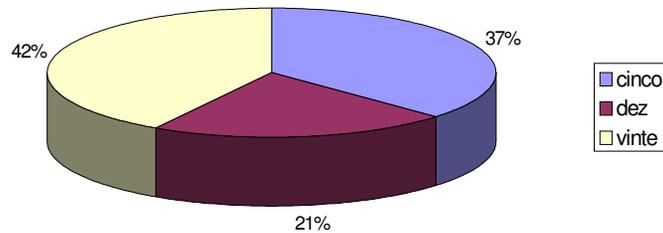


FIGURA 5.22 Relação volume das embalagens analisadas e os resultados em não conformidade com ABNT (1997a)

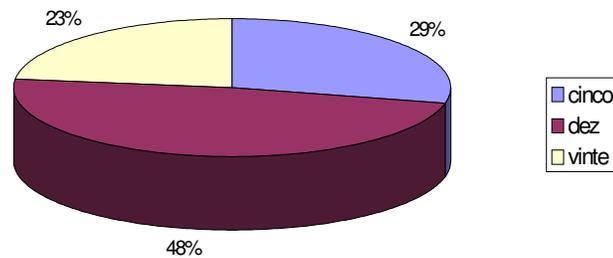


FIGURA 5.23 Relação volume das embalagens analisadas e os resultados em conformidade com a ABNT (1997a)

De acordo com as FIGURAS 5.24 e 5.25, pode-se verificar que a maioria das embalagens de 05 litros eram do princípio ativo tebutiuram; embalagens de ametrina e MSMA em sua maioria eram de 20 litros e o glifosato teve em sua maioria embalagens de 10 litros, sendo o único princípio ativo com embalagens deste volume coletado.

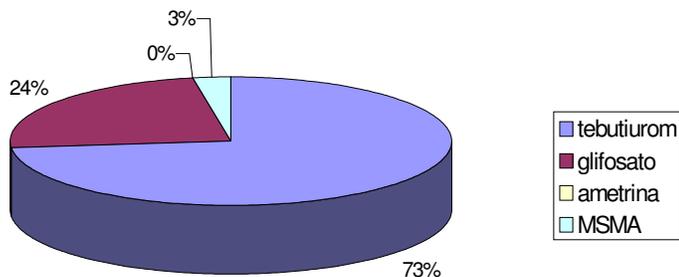


FIGURA 5.24 Relação dos ingredientes ativos com as embalagens de cinco litros

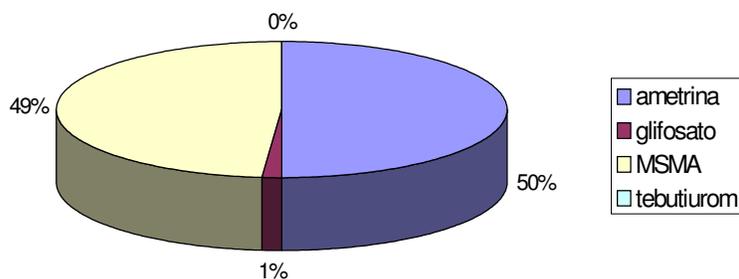


FIGURA 5.25 Relação dos ingredientes ativos com as embalagens de vinte litros

5.6 Faixa residual de ingrediente ativo mais encontrada nas embalagens

Para análise das concentrações remanescentes nas embalagens, os resultados obtidos para cada princípio ativo podem ser agrupados em quatro faixas de valores:

- ND e 0,01%;
- 0,01 e 0,1%;
- 0,1 e 1%; e,
- 1 e 10%.

Na TABELA 5.12 e FIGURA 5.26, verifica-se o número de resultados obtidos de cada ingrediente ativo nas faixas pré determinadas.

TABELA 5.12 Número das embalagens analisadas por faixa residual

Princípio ativo	ND e 0,01 (%)	0,01 e 0,1 (%)	0,1 e 1 (%)	1 e 10 (%)
Ametrina	16	35	15	4
Glifosato	49	13	13	0
MSMA	30	31	10	1
Tebutiurrom	28	47	22	7

Nota: Os valores sombreados representam a maioria de embalagens por princípio ativo nas referidas faixas.

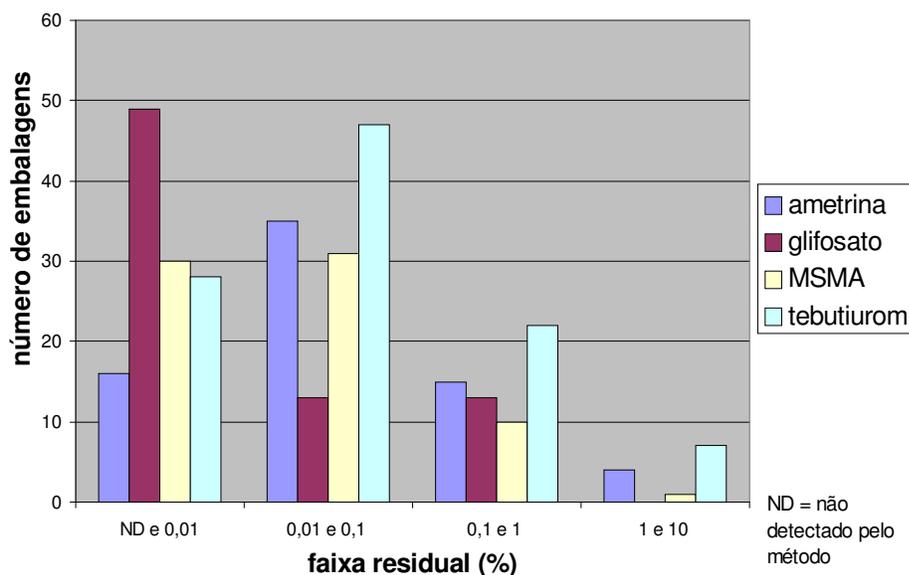


FIGURA 5.26 Relação do número de embalagens por faixa residual de ingredientes ativos encontrada nas embalagens

Na primeira faixa, que compreende aos valores em conformidade com a ABNT (1997a), entre ND e 0,01 %, o glifosato foi o princípio ativo com maior número de embalagens

Na segunda faixa (0,01 a 0,1 %), todos os demais princípios ativos estavam incluídos, ou seja, a concentração da maioria das embalagem analisadas encontram-se até dez vezes maior que a estipulado pela Norma, ABNT (1997a).

Comparando-se a concentração encontrada na análise de todos os princípios ativos, verificou-se que a faixa de concentração predominante de resíduo ficou entre 0,01 e 0,1 %.

A tríplice lavagem é um método de descontaminação eficiente e normalizado na maioria dos países desenvolvidos. Baptista, Baptista e Brioschi (1994a), Baptista, Baptista e Brioschi (1994b), Brioschi, Baptista e Baptista (1994), Baptista, Baptista e Brioschi (1995), Brioschi, Baptista e Baptista (1995), Evaristo, Baptista e Maciel (1993a) e Evaristo, Baptista e Maciel (1993b) realizaram a tríplice lavagem das embalagens de diferentes princípios ativos e quantificaram embalagens tríplice lavadas, encontrando uma percentagem de remoção igual a 99,99 %, ou seja, atendendo a Norma (ABNT, 1997a) que estabelece um limite residual máximo de 0,01 % nas embalagens tríplice lavadas.

Então, a partir dos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que a tríplice lavagem não está sendo realizada adequadamente, pois os valores residuais presentes nas embalagens foram superiores ao estipulado pela Norma (ABNT, 1997a).

Para que os resíduos das embalagens de agrotóxicos fiquem em conformidade com a Norma (ABNT, 1997a) é necessário um trabalho educativo com o aplicador, ressaltando a importância da tríplice lavagem como método de descontaminação.

A avaliação periódica das condições em que as embalagens estão sendo submetidas, nos postos ou centrais, garante uma melhoria contínua no processo, uma vez que a análise visual para um volume grande de embalagens passa a ser ineficiente.

A fiscalização dos órgãos competentes, no sistema de controle das quantidades e dos tipos de embalagens, recolhidas e encaminhadas à destinação final, além da análise residual destas embalagens pode garantir um controle do processo.

5.7 Discussão dos métodos analíticos utilizados

Nos métodos analíticos, para a extração dos ingredientes ativos ametrina e tebutirom, deve-se evitar o uso de solventes clorados, como o clorofórmio e o diclorometano, pois utiliza-se um grande volume por amostra, em torno de 400 mL por extração, sendo prejudicial ao ambiente. Para tanto, deve-se consultar tabelas de polaridade, presentes em estudos de cromatografia, e substituí-los por solventes de polaridade similar aos utilizados e com a solubilidade adequada para a extração.

Devido ao grande volume de solvente utilizado na extração dos princípios ativos na quarta água de lavagem usado durante a análise, pensou-se na reutilização deste solvente, que foi recuperado no rotavapor. Foi realizada análise do solvente por cromatografia gasosa, não encontrando resíduo de princípio ativo, mas mesmo assim, optou-se pela não reutilização do solvente pois, apesar da não detecção do ingrediente ativo pesquisado, outros contaminantes presentes na embalagem poderiam estar presentes neste solvente, e estes, se utilizados, poderiam alterar a análise, inviabilizando seus resultados, e colocando-os em dúvida sobre sua autenticidade.

Na análise de MSMA, não se utilizou o método por titulação iodométrica, pois, no início dos estudos, testou-se este método para as concentrações desejadas de 0,01% e verificou-se que não foram reprodutíveis. Já para amostras com altas concentrações, este método é satisfatório, sendo o método oficial do Ministério da Agricultura. Por este motivo, escolheu-se o método de espectrofotometria de absorção atômica para análise e arsênio e posterior conversão estequiométrica para a molécula de MSMA.

Comparando-se o método titulométrico com o espectrofotométrico por absorção atômica, verificou-se que, por absorção atômica, os resultados são satisfatórios na faixa de 0,005 a 30 % (faixa ideal para o desenvolvimento deste trabalho) mas, para concentrações acima de 30% ocorre a dificuldade da liberação de arsênio para detecção.

Amostras com teor de 48 e 70 % foram testadas e o valor encontrado foi inferior ao esperado, mesmo com abertura da amostra realizada com ácido nítrico concentrado.

Provavelmente, este valor inferior encontrado deve-se à dificuldade na digestão para a abertura da amostra e/ou a interferência de parte da molécula de MSMA, na análise de arsênio. Quando estas mesmas amostras (48 e 70 %) foram testadas por titulometria, o valor esperado foi obtido.

6 CONCLUSÕES

Com este trabalho concluiu-se que:

- a) a tríplice lavagem é um procedimento eficiente de descontaminação de embalagens de agrotóxicos quando realizada adequadamente;
- b) os princípios ativos mais comercializados na região de Piracicaba (que devolvem suas embalagens à Central Piracicaba de Recebimento de Embalagens de Agrotóxicos) foram glifosato, MSMA, ametrina e tebutiurum, respectivamente;
- c) todas as embalagens analisadas tiveram seu princípio ativo quantificados e, na maioria (61,4 %), estavam em não conformidade com a legislação vigente;
- d) as embalagens de agrotóxicos de formulação suspensão concentrada (ametrina e tebutiurum) analisadas foram tríplice lavadas com menor eficiência que aquelas de formulação concentrado solúvel (glifosato e MSMA);
- e) o produtor, por não executar adequadamente a tríplice lavagem, está jogando dinheiro fora e aumentando o risco ambiental decorrente de uma disposição inadequada, além de tornar o ambiente de trabalho insalubre (ou mesmo perigoso) às pessoas encarregadas de manuseá-las; e,
- f) é de extrema importância, realçada neste trabalho, que haja um esforço no sentido de fortalecer e incrementar o treinamento e a sensibilização ambiental dos produtores usuários de agrotóxicos.

REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14029**: agrotóxicos e afins: validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14935**: embalagem vazia de agrotóxico - destinação final da embalagem não lavada - procedimento. Rio de Janeiro, 2003b.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14719**: embalagem rígida vazia de agrotóxico – destinação final de embalagem lavada - procedimento. Rio de Janeiro, 2001.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13968**: embalagem rígida vazia de agrotóxico: procedimento de lavagem. Rio de Janeiro, 1997a.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 12679**: produto técnico e formulações de agrotóxicos - terminologia. Rio de Janeiro, 1997b.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Projeto 10:01.302-106/89**: tebutiuron – análise por cromatografia líquida. Rio de Janeiro, 1990.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11502**: ametrina/simazina – análise por cromatografia gasosa. Rio de Janeiro, 1989.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8783**: tebutiuron: análise por cromatografia em fase gasosa: padronização externa. Rio de Janeiro, 1985a.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9008**: ametrina: análise por cromatografia em fase gasosa: padronização externa. São Paulo, 1985b.

ACRC - Agricultural Container Recyclind Council. Washington. Disponível em: <<http://www.acrecycle.org/>>. Acesso em: 26 jan. 2005, 17:45:00.

ADIVALOR. França. **Déchets Phytosanitaires**. Disponível em: <http://www.adivalor.fr/actualites/index_detail.html?choice=2005-01-13&th=37>. Acesso em: 26 jan. 2005, 21:45:00.

ANDEF – Associação Nacional de Defesa Vegetal. **Inovação tecnológica**. Disponível em: <http://www.undef.com.br/30_anos/inovacao.htm>. Acesso em: 25/04/05, 16:53:00.

ANDEF – Associação Nacional de Defesa Vegetal. Fatos. **Defesa Vegetal**, São Paulo, n. 37, 1994.

AEASP – Associação de Engenheiros Agrônomos do Estado de São Paulo. **Tríplice Lavagem de Embalagens Vazias de Agrotóxicos**. São Paulo, 1992.

AENDA. **Veneno no campo**, São Paulo, nov. 2001. Editorial n. 41, Disponível em: <<http://www.aenda.org.br/aneews041.htm>>. Acesso em: 08 abr. 2004, 15:57:00.

AGRONLINE. **Recolhimento de embalagens de agrotóxicos aumenta 152,8 % no Paraná**. Agência Brasil. Disponível em: <<http://www.agronline.com.br/agronoticias/noticia.php?id=700>>. Acesso em: 02 maio 2005, 11:55:00.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. SIA - sistema de informações sobre agrotóxicos. In: **Relatório do ingrediente ativo ametrina**. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_ingrediente.asp?iVarAux=1&CodIng=22>. Acesso em: 10 abr. 2004, 17:47:00.

BAPTISTA, L.H.L. de; BAPTISTA, G.C. de; BRIOSCHI, D. Efeito da tríplice lavagem na contaminação residual de embalagens de pesticidas. Projeto piloto ANDEF/AEASP/COPLANA. I – dimetoato. In: SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA FAU-IME-FFLCH, 2., 1994, São Paulo. **Resumos...** São Paulo: USP, 1994a.

BAPTISTA, L.H.L. de; BAPTISTA, G.C. de; BRIOSCHI, D. Efeito da tríplice lavagem na contaminação residual de embalagens de pesticidas. Projeto piloto ANDEF/AEASP/COPLANA. III – endosulfan e trifluralina. In: SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA FAU-IME-FFLCH, 2., 1994, São Paulo. **Resumos...** São Paulo: USP, 1994b.

BAPTISTA, L.H.L.; BAPTISTA, G.C de.; BRIOSCHI, D. Efeito da tríplice lavagem na contaminação residual de embalagens de inseticidas. I – clorpirifós e monocrotofós. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 15., 1995, Caxambu. **Anais...** Caxambu: ESAL, 1995.

BRASIL. CONAMA. RESOLUÇÃO nº 334, de 3 de abril de 2003. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 19 mai.. 2003. Seção 1.

BRASIL. DECRETO nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 8 jan. 2002. Seção 1.

BRASIL. DECRETO nº 3.550, de 27 de julho de 2000a. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 28 jul. 2000. Seção 1.

BRASIL. DECRETO nº 3.694, de 21 de dezembro de 2000b. Altera Decreto nº 98.816. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF. Disponível em: <http://www.manualdepericias.com.br/dec_3694.asp>. Acesso em: 01 maio 2005, 16:48:00.

BRASIL. LEI nº 9.974, de 11 de junho de 2000c. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 07 jun. 2000. Seção 1.

BRASIL. RESOLUÇÃO RDC nº 44, de 10 de maio de 2000d. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 11 maio 2000. Seção 1.

BRASIL. DECRETO nº 3.179, de 21 de setembro de 1999. Dispõe sobre as especificações das sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF. Disponível em: <<http://geocities.yahoo.com.br/ibamapr/d3179.htm>>. Acesso em: 01 maio 2005, 11:29:00.

BRASIL. LEI nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF. Disponível em:<https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9605.htm>. Acesso em: 01 maio 2005, 11:14:00.

BRASIL. PORTARIA nº 03, de 16 de janeiro de 1992. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 04 fev. 1992. Seção 1.

BRASIL. DECRETO nº 98.816, de 11 de janeiro de 1990. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 jan. 1990. Seção 1.

BRASIL. LEI nº 7.802, de 11 de julho de 1989. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 jul. 1989. Seção 1, p. 11459/60.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Universidade Federal do Paraná. **Pesticidas: métodos de análise & informações técnicas**. Curitiba, 1988a, v. 1, p. 11 - 249.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Universidade Federal do Paraná. **Pesticidas: métodos de análise & informações técnicas**. Curitiba, 1988b, v. 2, p. 522 – 486.

BRASIL. DECRETO nº 24.114, de 12 de abril de 1934. Regulamento de Defesa Sanitária Vegetal (RDSV). **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF. Disponível

em: <http://cca.ufscar.br/dtaiser/Concurso%20MAPA/Decreto_24114..htm>. Acesso em: 01 maio 2005, 11:04:00.

BRIOSCHI, D.; BAPTISTA, G.C. de; L.H.L. de; Efeito da tríplice lavagem na contaminação residual de embalagens de pesticidas. Projeto piloto ANDEF/AEASP/COPLANA. II – monocrotofos e metidation. In: SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA FAU-IME-FFLCH, 2., 1994, São Paulo. **Resumos...** São Paulo: USP, 1994.

BRIOSCHI, D.; BAPTISTA, G.C. de; BAPTISTA, L.H.L. Efeito da tríplice lavagem na contaminação residual de embalagens de inseticidas. II – fenvalerato, endosulfan e lambda-cialotrina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 15., 1995, Caxambu. **Anais...** Caxambu: ESAL, 1995.

CAMPANHOLA, C; BETTIOL, W. **Panorama sobre o uso de agrotóxicos no Brasil.** MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE; Fórum Nacional de Secretários de Agricultura. Programa defesa ambiental rural: textos orientadores. sdt.

CARLO ERBA. **Catalogue reagents & chemical products**, Milano: Price, 1995.

CATARINACHO, J. **Destino final de embalagens de agrotóxicos.** MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE: Fórum Nacional de Secretários de Agricultura. Programa defesa ambiental rural: textos orientadores. sdt.

COORDENADORIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA. **Registro de defensivos agrícolas para uso no Estado de São Paulo**, 2003. Software de uso interno.

CROPLIFE. Canada. **Pest Control Product Sales In Canada Realize Growth.** Disponível em: <<http://www.croplife.ca/english/mediaroom/newsreleases/20042109release.html>>. Acesso em: 26 jan. 2005, 19:30:00.

DALDIN, C. A M., **Toxicologia, Meio Ambiente e Legislação**, Brasília, DF, 2003. Apostila do curso de pós-graduação latu-senso, UFV, Proteção de Plantas.

EMBRAPA. **Tabela periódica dos herbicidas**. Folder nº 04. Londrina, 2004. Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/download/tab_pla_daninha.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2005, 17:52:00.

ESTEVES, Ana. O admirável mundo dos novos defensivos. **Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia**, Vitória da Conquista, 2001. Disponível em: <<http://www.uesb.br/entomologia/novosdefensivos.htm>>. Acesso em: 01 out. 2004, 16:05:00.

EVARISTO A.; BAPTISTA, G.C. de; MACIEL, E. Efeito da tríplice lavagem na contaminação residual de embalagens de pesticidas I – paration metílico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 14., 1993, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: Sociedade Entomológica do Brasil, 1993a.

EVARISTO A.; BAPTISTA, G.C. de; MACIEL, E. Efeito da tríplice lavagem na contaminação residual de embalagens de pesticidas II – aldrin e deltametrina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 14., 1993, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: Sociedade Entomológica do Brasil, 1993b.

FALCÃO A.F. Pesticidas - Definição e Classificação, **Med On Line**, jan.1999. Disponível em: <http://www.medonline.com.br/med_ed/med5/fadiga.htm>. Acesso em: 11 fev. 2005, 14:14:00.

GELMINI, G.A. **Herbicidas indicações básicas**. Fundação Cargill. Campinas, 1988.

HAYES, A. W. Principles and methods of toxicology. New York: Raven, 1989.

HOUAISS, A. **Dicionário HOUAISS de língua portuguesa**. Rio de Janeiro: Objetiva Ltda, 2001.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Histórico do programa de recolhimento e destino final adequado das embalagens vazias de agrotóxicos, 2004**. Parecer técnico nº 2004/ COASQ/ CGQUA/ DILIQ/ IBAMA.

inpEV - INSTITUTO NACIONAL DE PROCESSAMENTO DE EMBALAGENS VAZIAS.
Manual de Orientação - Destino Final de Embalagens Vazias de Agrotóxicos. São Paulo:
Línea Criativa, 2002.

inpEV – Instituto Nacional De Processamento de Embalagens Vazias . São Paulo. Disponível em:
<<http://www.inpev.org.br/2003/index.asp>>. Acesso em: 06 nov. 2003, 15:04:00.

inpEV – Instituto Nacional De Processamento de Embalagens Vazias . São Paulo. Disponível em:
<<http://www.inpev.org.br/2003/index.asp>>. Acesso em: 27 jan.. 2005a, 14:12:00.

inpEV – Instituto Nacional De Processamento de Embalagens Vazias . São Paulo. Disponível em:
<http://www.inpev.org.br/destino_embalagens/unidades_recebimento/localizacao_unidades/localizacao.asp#>. Acesso em: 25 fev. 2005b, 19:06:00.

LEITE, F. **Validação em análise química.** Átomo. Campinas, 2002.

PHYTOFAR. Bruxelles. Disponível em: <<http://www.phytofar.be>>. Acesso em: 26 jan. 2005,
19:04:00.

MATTIOLI F., Pesticidas, Inseticidas. **Tierramérica Medio Ambiente y desarrollo**, Colômbia,
2001. Disponível em: <<http://www.tierramerica.net/2002/1201/pconectate.shtml>>. Acesso em: 14
fev. 2005, 18:36:00.

MENDES, R. **Medicina do trabalho – doenças profissionais.** Sarvier. São Paulo, 1980.

MINARÉ, R. L. Legislação de agrotóxicos e biossegurança, **Jornal da ANBio**, Rio de Janeiro,
set. 2002. Disponível em:<<http://www.anbio.org.br/jornais/jornal8/pag10.htm>>. Acesso em: 11
fev. 2005, 13:34:00.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **AGROFIT.** Sistema
de Agrotóxicos Fitossanitários. Brasília. Disponível em:

<http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 10 fev. 2005, 20:03:00.

RANDO, J. C. M. Diretor-presidente do inpEV, entrevista realizada em 10 nov. 2004 na sede do inpEV. São Paulo.

RIGK. Wiesbaden. **Corporation for the recovery of industrial and commercial plasticac packaging Ltd.** Disponível em: <http://www.rigk.de/pdfs/rigk-reporter/1_03e.pdf>. Acesso em 26 jan. 2005, 20:20:00.

STEVEN, A. H.; SCOTT, W. A. **Dow AgroSciences.** ACRC'S Approach to managing risks associated with recycling plastic agrochemical containers. Indianápolis. Disponível em: <<http://www.acrecycle.org/pdf/S.%20Hutton%20SWANA%20final2-16-00.pdf>>. Acesso em: 26 jan. 2005, 21:16:00.

U.S. Environmental Protection Agency. SW-846 on line. In: Test methods for Evaluating Solid Wastes Physical / Chemical methods, 3510 C. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/under.htm>>. Acesso em: 16 jun. 2004, 11:00:00.

WORTHING C. R. (Ed.); HANCE, R. J. (Ass. Ed.). **The Manual Pesticide**, 9. ed. British Crop Protection Council, 1991.

APÊNDICE

Apêndice A – Receituário agrônômico

São apresentados os artigos do Decreto 4.074/2002, BRASIL (2002) que versam sobre a receita agrônômica:

“Art. 64. Os agrotóxicos e afins só poderão ser comercializados diretamente ao usuário, mediante apresentação de receituário próprio emitido por profissional legalmente habilitado.

“Art. 65. A receita de que trata o art. 64 deverá ser expedida em no mínimo duas vias, destinando-se a primeira ao usuário e a segunda ao estabelecimento comercial que a manterá à disposição dos órgãos fiscalizadores referidos no art. 71, pelo prazo de dois anos, contados da data de sua emissão.

“Art. 66. A receita, específica para cada cultura ou problema, deverá conter, necessariamente:

- I - nome do usuário, da propriedade e sua localização;
- II - diagnóstico;
- III - recomendação para que o usuário leia atentamente o rótulo e a bula do produto;
- IV - recomendação técnica com as seguintes informações:

a) nome do(s) produto(s) comercial(ais) que deverá(ão) ser utilizado(s) e de eventual(ais) produto(s) equivalente(s);

b) cultura e áreas onde serão aplicados;

c) doses de aplicação e quantidades totais a serem adquiridas;

d) modalidade de aplicação, com anotação de instruções específicas, quando necessário, e, obrigatoriamente, nos casos de aplicação aérea;

e) época de aplicação;

f) intervalo de segurança;

g) orientações quanto ao manejo integrado de pragas e de resistência;

h) precauções de uso; e

i) orientação quanto à obrigatoriedade da utilização de EPI; e

V - data, nome, CPF e assinatura do profissional que a emitiu, além do seu registro no órgão fiscalizador do exercício profissional.

“Parágrafo único. Os produtos só poderão ser prescritos com observância das recomendações de uso aprovadas em rótulo e bula.

“**Art. 67.** Os órgãos responsáveis pelos setores de agricultura, saúde e meio ambiente poderão dispensar, com base no art. 13 da Lei nº 7.802, de 1989, a exigência do receituário para produtos agrotóxicos e afins considerados de baixa periculosidade, conforme critérios a serem estabelecidos em regulamento.

“Parágrafo único. A dispensa da receita constará do rótulo e da bula do produto, podendo neles ser acrescentadas eventuais recomendações julgadas necessárias pelos órgãos competentes mencionados no caput”.