

## Artigo

**Identificação dos Principais Ingredientes Ativos em Agrotóxicos Ilegais Apreendidos pela Polícia Federal do Brasil e Quantificação do Metsulfurom-metílico e Tebuconazol****Fraga, W. G.; Costa, N. R.; Almeida, F. V.\*; Rebelo, R. M.; Moraes, K. O. C.; Rezende, J. A.; Santana, M. H. P.; Maldaner, A. O.***Rev. Virtual Quim.*, 2016, 8 (3), 561-575. Data de publicação na Web: 21 de janeiro de 2016<http://rvq.sbgq.org.br>**Identification of the Major Active Ingredients in Illegal Pesticide Seized by Brazilian Federal Police and Quantification of Metsulfuron-methyl and Tebuconazole**

**Abstract:** The compilation of forensic reports from pesticides seized by the Federal Police in Brazil showed that metsulfuron-methyl, imidacloprid, fipronil, tebuconazole, clorimuron-ether and glyphosate were the dominant active ingredients (AI) illegally imported. Despite these AI were not among the most traded pesticides in Brazil, high prices of corresponding legal formulations may stimulate this illegal activity. Based on this study, smuggled pesticides containing tebuconazole and metsulfuron-methyl were seized and quantitatively analyzed using gas and liquid chromatography, respectively. Tebuconazole results, in liquid and solid presentations, were in accordance with the information on the label, while most metsulfuron-methyl samples, labeled as 600 g kg<sup>-1</sup>, showed lower concentrations in chemical analysis (mean of 337.0 g kg<sup>-1</sup> + 2.0).

**Keywords:** Seizure; Pesticide; Tebuconazole; Metsulfuron-methyl.

**Resumo**

A compilação de relatórios forenses de agrotóxicos, objetos de apreensões pela Polícia Federal no Brasil, mostrou que metsulfurom-metílico, imidacloprido, fipronil, tebuconazol, clorimurum-etílico e glifosato são os principais ingredientes ativos (IA) importados ilegalmente. Apesar destes IA não estarem entre os agrotóxicos mais comercializados no país, o alto preço das formulações correspondentes legalmente registradas pode estimular esta atividade ilegal. Com base neste estudo, amostras de agrotóxicos contrabandeados apreendidos contendo tebuconazol e metsulfurom-metílico foram analisadas quantitativamente utilizando cromatografia a gás e líquida, respectivamente. Tebuconazol, em apresentações líquidas e sólidas, apresentou concentrações concordantes com as informações dos rótulos, enquanto que a maioria das amostras de metsulfurom-metílico, rotuladas como 600 g kg<sup>-1</sup>, apresentaram concentrações mais baixas nas análises químicas (média de 337,0 g kg<sup>-1</sup> + 2,0).

**Palavras-chave:** Apreensões; Agrotóxico; Tebuconazol; Metsulfurom-metílico.

\* Universidade de Brasília, Instituto de Química, Campus Universitário Darcy Ribeiro, CP 4478, CEP 70904-970, Brasília-DF, Brasil.

✉ [fernandaalmeida@unb.br](mailto:fernandaalmeida@unb.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20160043](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160043)

## Identificação dos Principais Ingredientes Ativos em Agrotóxicos Ilegais Apreendidos pela Polícia Federal do Brasil e Quantificação do Metsulfurom-metílico e Tebuconazol

William G. Fraga,<sup>a</sup> Nancy R. da Costa,<sup>a</sup> Fernanda V. Almeida,<sup>\*,a</sup> Rafaela M. Rebelo,<sup>b</sup> Karina O. C. Moraes,<sup>b</sup> Jaciara A. Rezende,<sup>b</sup> Mário H. P. Santana,<sup>c</sup> Adriano O. Maldaner<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Universidade de Brasília, Instituto de Química, Divisão de Química Analítica, Campus Universitário Darcy Ribeiro, CEP 70910-900, Brasília-DF, Brasil.

<sup>b</sup> Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, SCEN Trecho 2 – Ed. Sede, CP 09566, CEP 70818-900, Brasília-DF, Brasil.

<sup>c</sup> Departamento de Polícia Federal, Instituto Nacional de Criminalística, SAS Quadra 6, lotes 09/10 – Ed. Sede/DPF, CEP 70037-900, Brasília-DF, Brasil.

\* [fernandaalmeida@unb.br](mailto:fernandaalmeida@unb.br)

*Recebido em 23 de setembro de 2014. Aceito para publicação em 19 de janeiro de 2016*

### 1. Introdução

### 2. Metodologia

- 2.1. Identificação dos agrotóxicos mais contrabandeados
- 2.2. Preparo de amostra dos agrotóxicos selecionados para análise
- 2.3. Métodos de determinação analítica dos agrotóxicos selecionados

### 3. Resultados e Discussão

- 3.1. Identificação dos agrotóxicos mais contrabandeados
- 3.2. Classificação dos agrotóxicos apreendidos e comparação com mercado lícito
- 3.3. Agrotóxicos selecionados para análises químicas

### 4. Conclusões

## 1. Introdução

A agricultura brasileira é altamente dependente do uso de agrotóxicos, tornando-se, em 2008, o maior mercado mundial destes produtos com aproximadamente 1 milhão de toneladas

vendidas.<sup>1</sup> Neste mesmo ano, foi alcançada no Brasil uma produção recorde de grãos, com crescimento na ordem de 9 % em relação a 2007 e superando a marca de 150 milhões de toneladas.<sup>2</sup>

O grande e lucrativo comércio de agrotóxicos no Brasil tem atraído o interesse não só de empresas lícitas nacionais e

internacionais, mas também de contrabandistas. Como produtos contrabandeados não são registrados por órgãos competentes brasileiros, podem apresentar composição que difere das especificações legais, elevando os riscos relacionados a contaminação ambiental e intoxicação humana. Somente em 2008 foram registrados no Brasil cerca de sete mil casos de intoxicação humana por agrotóxicos (taxa de óbito de 3,7 %), respondendo por 7,8 % do total de casos de intoxicação no país.<sup>3</sup>

O processo de registro de agrotóxicos é regulamentado pela legislação brasileira (destacando-se a Lei nº 7.802 de 1989<sup>4</sup> e o Decreto nº 4.074 de 2002<sup>5</sup>) e envolve uma série de etapas de avaliação de riscos à saúde humana e ambiental, características agrônomicas, toxicológicas e ecotoxicológicas dos produtos a serem autorizados pelos órgãos governamentais competentes. Este processo também regula e controla as etapas de importação, exportação, produção, transporte, armazenamento, comercialização e o uso de forma correta e consciente.<sup>6</sup>

O registro deve ser feito para produtos técnicos (PT) e produtos formulados (PF). O PT, obtido a partir de matérias-primas por processo químico, físico ou biológico, apresenta teor definido de ingrediente ativo (IA) e de impurezas, podendo também conter estabilizantes e outros produtos relacionados à produção, tais como isômeros.<sup>7</sup> Os PT são comumente utilizados para obtenção de PF ou de pré-misturas, sendo que somente os produtos formulados podem ser comercializados para uso na agricultura.

Informações de dados físico-químicos, dose de campo, modo de aplicação e toxicidade dos PF são utilizadas em avaliações de exposição a organismos não-alvo e de risco ambiental. O uso de agrotóxicos de forma indiscriminada ou tecnicamente inadequada leva, não só a intoxicações humanas, mas também a impactos ambientais. São relatados casos de produtores que aplicam doses acima das recomendadas pelo fabricante, que promovem a colheita antes da data prescrita

e/ou que utilizam um agrotóxico não recomendado à cultura em questão, imaginando que, com isso, evitam riscos associados à perda da produção.<sup>8</sup>

Já os PT, que são avaliados somente com relação a parâmetros físico-químicos e de toxicidade, não deveriam ser utilizados diretamente na agricultura.<sup>9</sup> A possibilidade de PT contrabandeados estarem sendo utilizados diretamente nas culturas pode impactar de maneira imprevisível o ambiente e colocar em risco a saúde tanto dos trabalhadores que os aplicam quanto dos consumidores de produtos cultivados com tais agrotóxicos.

Evidências de uso incorreto de agrotóxicos são amplamente disponíveis, como por exemplo, os resultados do programa PARA (Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos) de 2009, que mostraram a presença de IA já banidos ou que nunca tiveram registro no Brasil em 4 % das amostras analisadas.<sup>10</sup>

No Brasil, a utilização de agrotóxicos ilegais é tipificada como crime<sup>4</sup> e a conduta constitui também uma infração penal ambiental.<sup>11</sup> Já a importação do produto ilegal e/ou sem registro pode ser tipificada como contrabando<sup>12</sup> e envolver também sonegação fiscal.<sup>13</sup> Como era de se esperar, agrotóxicos envolvidos em ações de contrabando e falsificação trazem à tona problemas diversos, tais como falta de controle e garantia da qualidade do produto em termos de composição e de concentração dos IA.

As questões envolvendo produção, uso e comercialização de agrotóxicos se caracterizam pela multidisciplinaridade, contendo particularidades que relacionam a química com questões produtivas, ambientais, alimentares, toxicológicas, de desenvolvimento, inovação e pesquisa e, conseqüentemente, com questões de legalidade e segurança pública. Nesse contexto, a cooperação de grupos acadêmicos com a perícia da Polícia Federal se apresenta como uma alternativa estratégica para troca de conhecimentos,

demandas, realidades e interpretações, que aproxima as instituições, forma pesquisadores, produz ciência e provas materiais tecnicamente robustas voltadas para o embasamento de processos criminais.\*

Este trabalho teve como objetivo principal gerar dados estatísticos e analíticos para a embasar a discussão relativa aos agrotóxicos de origem ilícita em uso no Brasil. Foi realizado um levantamento de informações periciais a respeito dos principais produtos ilegais apreendidos e caracterizados pela Polícia Federal, que se constitui em uma amostragem privilegiada de materiais relacionados com atividades clandestinas e não-reguladas e, portanto, que dificilmente poderiam ser caracterizados através de programas tradicionais de monitoramento do uso de agrotóxicos. De posse das informações periciais, foram selecionadas amostras de metsulfurom-metílico e tebuconazol, dois dos ingredientes ativos mais apreendidos nos procedimentos policiais, para que fossem quantificados utilizando-se as técnicas de cromatografia a líquido e a gás.

## 2. Metodologia

### 2.1. Identificação dos agrotóxicos mais contrabandeados

O levantamento de dados buscou registros do Sistema de Gestão da Criminalística da Polícia Federal do Brasil, compilando laudos periciais datados de janeiro de 2008 a dezembro de 2009 e que tratavam de casos que envolviam agrotóxicos apreendidos em situações supostamente ilegais, tais como contrabando e/ou falsificação. Foram extraídas informações do

\* Os grupos da Universidade de Brasília e da Polícia Federal colaboram através do Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas/CNPq(www.inctaa.com.br)

número de laudos periciais emitidos pelas unidades de criminalística da Polícia Federal em cada estado e quais eram os IA envolvidos.

As informações foram comparadas com dados disponibilizados pelo Ibama<sup>9</sup> de substâncias comercializadas legalmente no mesmo período, buscando fazer uma avaliação crítica da situação que envolve o comércio e uso de agrotóxicos ilegais no Brasil e identificar algumas razões que possam estar impulsionando esse mercado.

### 2.2. Preparo de amostra dos agrotóxicos selecionados para análise

Amostras de agrotóxicos contendo os IA tebuconazol e metsulfurom-metílico, apreendidas pela Polícia Federal em 2008 e 2009, foram analisadas visando comparar os resultados obtidos em laboratório com as informações disponíveis nos rótulos desses produtos.

#### *Tebuconazol*

O tebuconazol foi apreendido em apresentações sólidas e líquidas. As amostras sólidas foram pesadas (25,0 mg) e dissolvidas em acetona, utilizando banho ultrassônico, em um balão de 50,0 mL. Uma diluição de 1:15 foi realizada também em acetona. As soluções, antes de serem analisadas, foram filtradas em membranas *Titan 2* (0,45  $\mu$ m) e, mais uma vez, diluídas na proporção 1:1 em acetona.

As amostras líquidas foram transferidas (50  $\mu$ L) para um balão de 10,0 mL, diluídas em acetona e homogeneizadas em banho ultrassônico por 10 min. Uma nova diluição de 1:50 foi realizada também em acetona. As soluções, antes de serem analisadas, foram filtradas em membranas *Titan 2* (0,45  $\mu$ m) e, mais uma vez, diluídas na proporção 1:1 em acetona.

### **Metsulfurom-metílico**

As amostras para análise de metsulfurom-metílico (7,0 mg) foram solubilizadas em uma mistura água-acetonitrila (40:60) em banho ultrassônico durante 10 min e diluídas para um balão de 25,0 mL. Uma nova diluição na proporção 1:11 foi realizada com a mesma mistura de solventes seguida da filtração em membranas *Titan 2* (0,45 µm).

### **2.3. Métodos de determinação analítica dos agrotóxicos selecionados**

Os métodos analíticos de quantificação de tebuconazol e metsulfurom-metílico foram avaliados quanto a precisão em nível de repetitividade da injeção por meio de seis injeções de uma mesma solução padrão, calculando-se o coeficiente de variação (CV, %) das áreas dos sinais cromatográficos. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados segundo a norma ISO 11843-2,<sup>14</sup> ou seja, utilizando-se as informações das curvas analíticas.

### **Tebuconazol**

O IA tebuconazol foi quantificado por cromatografia gasosa, acoplada a um detector de ionização de chamas (Agilent, modelo 6890N, com injetor automático 7683B Series). Foi utilizada coluna capilar (RXI-5Sil MS) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e filme de 0,25 µm. A injeção de 1 µL de solução foi feita com divisão do fluxo (*split*) na razão 50:1 e com injetor a 200 °C. Na programação de temperatura do forno, utilizou-se início a 70 °C com incrementos de 20 °C min<sup>-1</sup> até 250 °C (rampa 1), de 5 °C min<sup>-1</sup> até 270 °C (rampa 2), permanecendo nesta temperatura por 5 min, e de 40 °C min<sup>-1</sup> até 300 °C (rampa 3), permanecendo nesta temperatura por 3 min. Hélio foi usado como gás carreador mantido em fluxo constante de 0,9 mL min<sup>-1</sup>.

As soluções-padrão utilizadas na calibração externa foram preparadas a partir de um padrão de 97,31 % de pureza (Bayer). Cada solução foi diluída em acetona (Merck, 99,7 %) sob agitação vigorosa e banho ultrassônico (15 min). As soluções nas concentrações 2,0; 7,0; 10,0; 15,0 e 20,0 µg L<sup>-1</sup> foram injetadas em triplicata.

### **Metsulfurom-metílico**

O IA metsulfurom-metílico foi quantificado por cromatografia líquida de alta eficiência (Agilent 1100) com bomba quaternária, injetor automático e detector de arranjo de diodos 1100 series. A coluna cromatográfica utilizada foi Eclipse XDB-C8 150 mm x 4,6 mm. A fase móvel consistiu em uma mistura com a proporção de 40:60 de acetonitrila:água acidificada (0,01 % de ácido *o*-fosfórico) de forma isocrática, com fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup> e injeção de 10 µL. O comprimento de onda selecionado no detector foi de 225 nm.

As soluções-padrão utilizadas na calibração externa foram preparadas a partir de um padrão de 98,9 % de pureza (Dupon). Cada solução foi preparada na mistura acetonitrila (J.T. Baker, 99,8 %):água ultra pura (MilliQ) na proporção de 60:40 sob agitação vigorosa e banho ultrassônico (15 min). As soluções nas concentrações 1,9; 9,4; 18,7; 28,1 e 37,5 µg mL<sup>-1</sup> foram injetadas em triplicata.

## **3. Resultados e Discussão**

### **3.1. Identificação dos agrotóxicos mais contrabandeados**

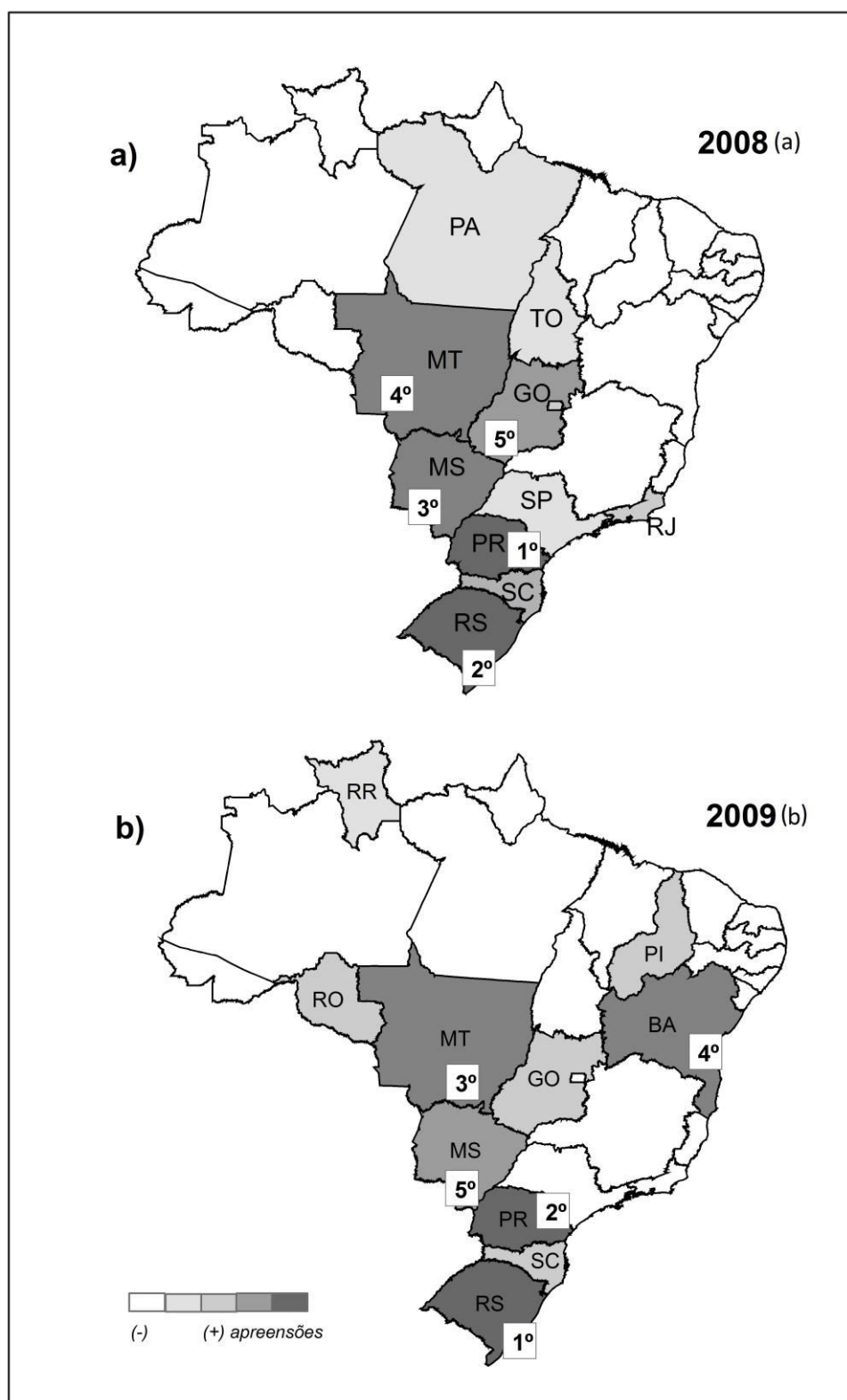
Enquanto em 2008 foram redigidos 126 laudos pela criminalística da Polícia Federal envolvendo agrotóxicos, no ano de 2009 o total foi de 150, representando um incremento de 19 %. Como em um laudo pericial mais de um produto pode ser objeto

de identificação, em 2008, foram identificados em média 2,6 agrotóxicos por laudo (total de 327) e, em 2009, 2,2 agrotóxicos por laudo (total de 332). Enquanto na Tabela 1, estão listados os números de produtos identificados nos laudos de 2008 e 2009, por estado, na Figura 1 estão ordenados os estados com maior número de produtos identificados neste estudo. Os estados Rio Grande do Sul (RS), Paraná (PR), Mato Grosso (MT) e Mato

Grosso do Sul (MS) demandaram juntos mais de 70 % dos laudos gerados. Esse resultado é coerente com as rotas mais conhecidas e divulgadas responsáveis pela entrada no país de agrotóxicos contrabandeados,<sup>15-17</sup> e.g. “A fronteira com o Paraguai é área de risco de confronto com traficantes de drogas e armas, além de incidência de crimes ambientais. (...) Os agrotóxicos também são um problema na fronteira tríplice Brasil-Argentina-Paraguai.”<sup>16</sup>

**Tabela 1.** Número de produtos analisados em laudos periciais, por estado, em 2008 e 2009

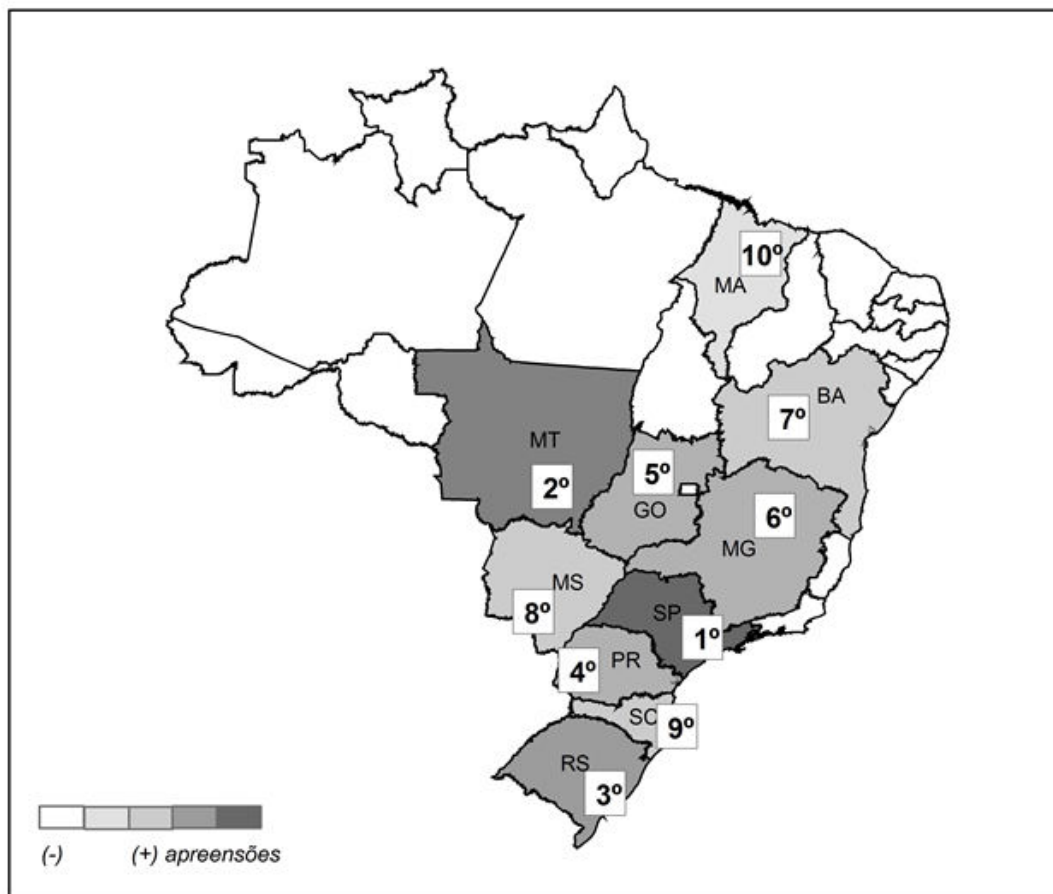
Estados	Número de produtos analisados			Participação no total (%)		
	2008	2009	Total	2008	2009	Total
RS	57	168	225	17,4	50,6	34,1
PR	101	79	180	30,9	23,8	27,3
MS	55	16	71	16,8	4,8	10,8
MT	41	29	70	12,5	8,7	10,6
GO	27	4	31	8,3	1,2	4,7
BA	0	25	25	0	7,5	3,8
SC	21	3	24	6,4	0,9	3,6
DF	16	0	16	4,9	0	2,4
RJ	5	0	5	1,5	0	0,8
PI	0	3	3	0	0,9	0,5
RO	0	3	3	0	0,9	0,5
RR	0	2	2	0	0,6	0,3
SP	2	0	2	0,6	0	0,3
PA	1	0	1	0,3	0	0,2
TO	1	0	1	0,3	0	0,2
Total geral	327	332	659	-	-	-



**Figura 1.** Representação do mapa político do Brasil ordenando os estados onde houve maior número de produtos analisados em laudos periciais da Polícia Federal, em (a) 2008 e (b) 2009

Na Figura 2 são destacados os 10 estados brasileiros com maior volume de comércio de agrotóxicos em 2009 (considerando a massa de IA) realizado de forma legal segundo dados do Ibama.<sup>9</sup> A comparação com os IA ilegais apreendidos pela PF em 2009 [Figura 1 – 2009(b)] indica uma coincidência razoável entre os estados mais envolvidos em

apreensões de produtos ilícitos e aqueles que mais demandam agrotóxicos em atividades legais. Por outro lado, nota-se uma clara divergência entre a composição dos principais produtos ilegais apreendidos e aqueles mais vendidos legalmente, sugerindo que outros aspectos, como financeiros, também devam ser considerados.<sup>18</sup>



**Figura 2.** Representação do mapa político do Brasil destacando os dez estados com maior comércio de agrotóxicos realizado de forma legal em 2009

Conhecer em detalhes o conteúdo de um agrotóxico contrabandeado e, especificamente, reconhecer o quanto este conteúdo difere de produtos legalizados e dos dados apresentados nos rótulos e bulas é essencial para trazer à tona os riscos envolvidos no uso de produtos ilegais, amparando e orientando políticas públicas de repressão, saúde e educação.

Os dados compilados mostram que, dependendo da solicitação do delegado, promotor ou juiz nos contextos do inquérito policial ou ação penal, o laudo pode, ou não, incluir a efetiva análise química dos produtos apreendidos. Essa opção leva em conta quais artigos da legislação penal estão embasando o processo criminal. Por exemplo, como a simples venda de produtos com rótulo em língua estrangeira já é proibida por lei, a



produção de prova material pela perícia de tal situação pode ser considerada suficiente em alguns casos.

Nesse contexto, análises químicas qualitativas voltadas para a identificação de IA foram efetivamente executadas pela Polícia Federal em 73 % dos laudos estudados, sendo que as principais técnicas analíticas utilizadas foram cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção na região do ultravioleta-visível (UV) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV) com uso de acessório de refletância total atenuada (RTA). Análises quantitativas não foram realizadas no universo de laudos avaliados, destacando a ainda incipiente demanda por este tipo de avaliação mais aprofundada em procedimentos legais.

Algumas informações qualitativas oriundas dos laudos podem ser destacadas:

- Em 10,6 % das amostras o produto não apresentava rótulo, mas continha algum IA.
- Em 6,5 % das amostras o IA identificado diferia daquele descrito no rótulo.

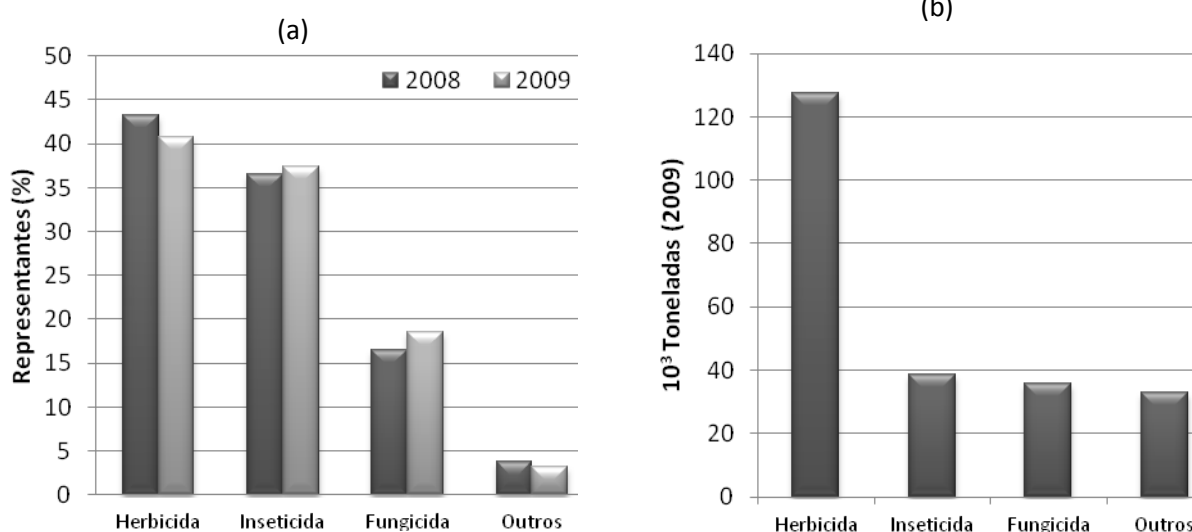
- Em 1,2 % das amostras, além do IA descrito no rótulo, foram encontrados IA não descritos.

- Em 1,5 % das amostras não havia qualquer IA presente.

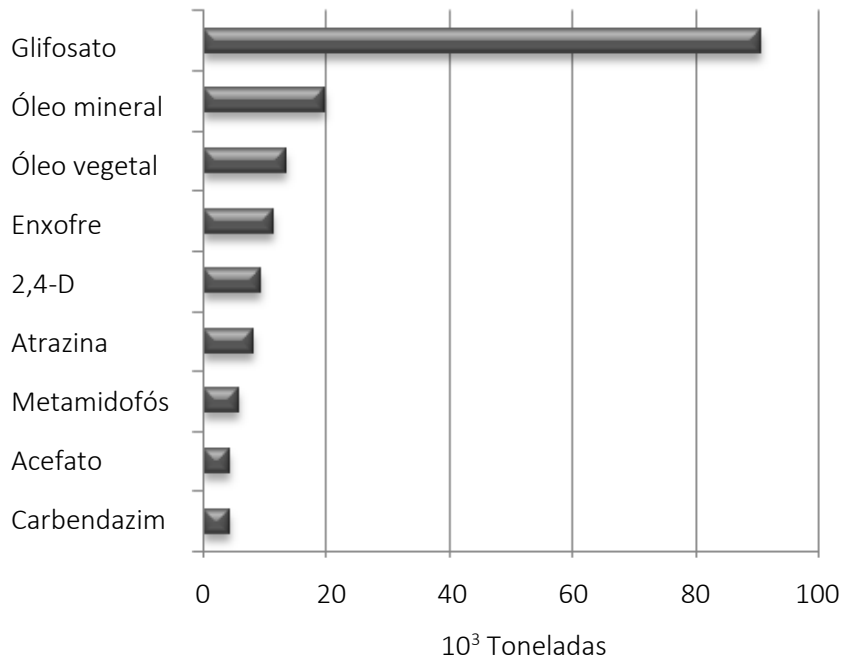
- Em 2,9 % das amostras foram encontrados IA em embalagens cujos rótulos não mencionavam a presença de nenhum agrotóxico como, por exemplo, em embalagens de produtos de limpeza.

### 3.2. Classificação dos agrotóxicos apreendidos e comparação com mercado lícito

Para os agrotóxicos apreendidos em procedimentos da Polícia Federal, as formulações mais frequentes foram aquelas classificadas como “herbicidas”, representando 43 % e 41 % do total de produtos examinados pela perícia nos anos 2008 e 2009, respectivamente [Figura 3(a)]. Os herbicidas também são a classe de agrotóxicos com o maior número de vendas legais no país neste mesmo período, de acordo com as informações apresentadas na Figura 3(b), sendo que do total comercializado, 75 % (cerca de 90.000 t) são referentes à venda de glifosato (Figura 4).



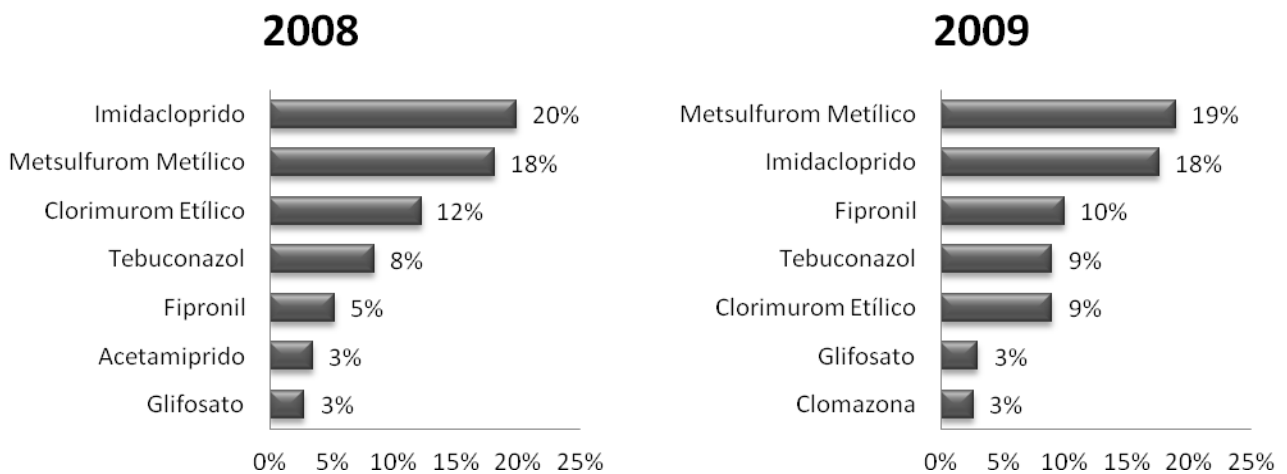
**Figura 3.** (a) Classificação agrônômica dos produtos examinados pela Polícia Federal em 2008 e 2009. (b) Classificação agrônômica dos produtos comercializados legalmente no Brasil em 2009



**Figura 4.** Ingredientes ativos mais comercializados legalmente no Brasil em 2009

Na Figura 5 são apresentados os principais IA encontrados nas análises qualitativas das amostras apreendidas pela Polícia Federal em 2008 e 2009, destacando que os inseticidas

imidacloprido e fipronil, os herbicidas metsulfurom-metílico e clorimurom-etílico e o fungicida tebuconazol são os agrotóxicos mais frequentemente identificados.



**Figura 5.** Principais ingredientes ativos identificados pela Polícia Federal nos anos 2008 e 2009 nas amostras apreendidas

A comparação dos dados apresentados nas Figuras 4 e 5 mostra que os IA mais contrabandeados não estão presentes de forma significativa na lista daqueles com

maior volume comercializado legalmente.<sup>†</sup> Pode-se explicar essa disparidade pelo alto

<sup>†</sup> Com a exceção do glifosato, que ocupou um modesto sexto lugar em 2009 dentre os produtos apreendidos pela Polícia Federal, apesar de ser, por ampla margem,

preço de mercado<sup>18</sup> dos produtos legais à base dos IA mais apreendidos no Brasil pela Polícia Federal, o que poderia servir de incentivo ao mercado de produtos oriundos de contrabando e outras ações ilegais (Tabela 2).

### 3.3. Agrotóxicos selecionados para análises químicas

A partir do levantamento de dados nos registros da Criminalística da Polícia Federal, foram selecionadas amostras que fossem representativas e cujos padrões adequados para análise quantitativa estivessem disponíveis. Considerando os analitos passíveis de análise, foram selecionados materiais que continham metsulfurom-metil e tebuconazol, representando parte relevante dos ingredientes ativos mais apreendidos nos procedimentos policiais, para que fosse determinada a efetiva concentração dos respectivos IA, utilizando-se as técnicas de cromatografia a líquido e a gás.

#### **Tebuconazol**

O tebuconazol é um fungicida sistêmico utilizado em aplicação foliar em diversas culturas (por exemplo, abacaxi, arroz e tomates), além da aplicação em sementes de trigo. Legalmente, o tebuconazol está no mercado brasileiro em um número grande de formulações (33 produtos).<sup>19</sup> Em todas as formulações a concentração do IA não ultrapassa 430 g L<sup>-1</sup>, sendo que a maioria é vendida na forma de concentrado emulsionável com 200 a 250 g L<sup>-1</sup>.

O método analítico, originalmente utilizado pela PF nas análises qualitativas, foi validado com relação a alguns parâmetros analíticos para a quantificação deste IA. O coeficiente de variação (CV, %), LOD e LOQ

obtidos foram 1,0 %; 0,133 µg mL<sup>-1</sup> e 0,399 µg mL<sup>-1</sup>, respectivamente.<sup>20</sup>

Os resultados da compilação de dados, tanto em 2008 quanto em 2009, posicionaram o tebuconazol como o 4º agrotóxico mais apreendido pela Polícia Federal (Figura 5). Essas amostras, sendo 9 sólidas e 8 líquidas, foram originadas de diferentes procedimentos da polícia federal, que resultaram em 11 laudos periciais. Os resultados quantitativos obtidos neste trabalho (Tabela 3) evidenciam a presença de três classes principais de amostras:

(1) Amostras líquidas com concentrações nominais (nos rótulos) equivalentes às formulações vendidas no mercado nacional. Em alguns casos foram observadas divergências entre a concentração informada no rótulo e a obtida nas quantificações realizadas neste trabalho (amostras 1 e 4);

(2) Amostras líquidas bastante diluídas (amostras 7 e 8) e que podem representar resíduos de alguma manipulação ou de reaproveitamento de embalagens;

(3) Amostras sólidas com concentrações do IA, tanto nominais (nos rótulos) quanto evidenciadas nos resultados analíticos, acima de qualquer produto formulado registrado no Brasil, tratando-se provavelmente de produtos técnicos.

Os resultados da classe (3) descrita acima revelam divergências preocupantes entre as amostras apreendidas de tebuconazol e os produtos formulados disponíveis no mercado nacional. Nesta situação, duas hipóteses podem ser apresentadas: (1) o agricultor compra de forma ilegal o tebuconazol sólido e o formula no campo (diluindo-o para obtenção de concentrações próximas das recomendadas para PF lícitos) e/ou (2) o agricultor aplica o produto ilegal seguindo sistemática similar à que costuma realizar na aplicação do nacional. Em ambas as hipóteses, as incertezas inerentes à natureza ilícita do produto levam a crer que dificilmente a quantidade de IA que chega às plantações é a recomendada.

o agrotóxico com maior volume de consumo legal no país.

**Tabela 2.** Preços de agrotóxicos de referência, por ingrediente ativo, em 2010

IA - (PF de referência/Concentração)	Preço do PF (por kg ou L)
Metsulfurom-metílico (Ally® / 600 g L <sup>-1</sup> )	R\$ 1.464,00
Fipronil (Regent® 800 WG / 800 g kg <sup>-1</sup> )	R\$ 663,20
Imidacloprido (Gaucho® FS / 600 g L <sup>-1</sup> )	R\$ 429,40
Acetamiprido (Mospilan® / 200 g kg <sup>-1</sup> )	R\$ 271,40
Clorimuirom-etílico (Classic® / 250 g kg <sup>-1</sup> )	R\$ 140,60
Tebuconazol (Folicur® 200 CE / 200 g L <sup>-1</sup> )	R\$ 64,80
Clomazona (Gamit® / 500 g L <sup>-1</sup> )	R\$ 39,50
Glifosato (Roundup® Original / 360 g L <sup>-1</sup> )	R\$ 13,10

Por fim, pode-se ressaltar que em aplicações de tebuconazol em superdosagens, os resíduos teriam baixa mobilidade em solos, devido à sua baixa solubilidade em água (32 mg L<sup>-1</sup> a 20 °C), alto

valor de Koc (log Koc = 3,7), moderada persistência em solos ( $t_{1/2} > 100$  dias) e alta estabilidade a hidrólise, fotólise e degradação microbiana.<sup>19</sup>

**Tabela 3.** Concentração do tebuconazol e do metsulfurom-metílico expressas nos rótulos dos agrotóxicos apreendidos e resultados das análises químicas

	Tebuconazol				Metsulfurom-metílico				
	Nº	Rótulo	Resultado Analítico (g L <sup>-1</sup> )	Desvio padrão (g L <sup>-1</sup> )	Nº	Rótulo	Resultado Analítico (g kg <sup>-1</sup> )	Desvio padrão (g kg <sup>-1</sup> )	
Amostras líquidas	1	200	216,6	4,6	Amostras sólidas	1	600	429,0	1,0
	2	200	204,7	0,8		2	600	408,8	2,9
	3	200	192,9	3,0		3	nd	404,8	1,3
	4	250	204,8	4,3		4	600	380,5	0,7
	5	nd	214,0	3,2		5	600	379,7	3,1
	6	nd	118,7	2,7		6	600	351,3	3,1
	7	nd	< LOD	-		7	600	338,9	2,5
	8	nd	< LOD	-		8	600	337,6	0,5
Amostras sólidas	9	800	887,4	11,6		9	600	334,4	3,0
	10	800	884,8	11,4		10	600	325,5	2,6
	11	800	879,7	6,7		11	600	312,3	2,0
	12	nd	870,8	11,3		12	nd	307,3	0,5
	13	800	870,5	3,4		13	600	302,6	0,7
	14	800	846,2	14,7		14	600	301,9	2,0
	15	800	824,3	19,4		15	600	295,3	2,8
	16	nd	806,1	11,3		16	600	293,2	1,6
	17	800	766,6	5,8		17	600	285,8	3,6
						18	600	277,0	2,7

nd: não disponível;

### **Metsulfurom-metílico**

O metsulfurom-metílico é um herbicida aplicado em pós-emergência das plantas infestantes de variadas culturas (por exemplo, arroz, aveia, pastagens e trigo), como também na aplicação em pré-emergência das plantas infestantes na cultura de cana-de-açúcar. Legalmente, o metsulfurom-metílico está no mercado brasileiro em apenas 6 produtos formulados de diferentes empresas, sendo todos com a concentração do IA de  $600 \text{ g kg}^{-1}$ .<sup>19</sup>

O método analítico de quantificação apresentou coeficiente de variação (CV, %) igual a 0,3 %, LOD =  $0,588 \mu\text{g mL}^{-1}$  e LOQ =  $1,763 \mu\text{g mL}^{-1}$ .<sup>20</sup>

Os resultados da compilação de dados posicionaram-no como o 2º agrotóxico mais apreendido em 2008 e o 1º em 2009 (Figura 5). Essas amostras, todas sólidas, totalizando 18, foram originadas de diferentes procedimentos da polícia federal que resultaram em 12 laudos periciais. Os rótulos de todas as amostras declaravam concentração de  $600 \text{ g kg}^{-1}$  do IA, sendo que 2 amostras não apresentavam rótulos. Os resultados das análises químicas (Tabela 3) indicam a presença de IA em concentrações reiteradamente menores do que as indicadas nos rótulos (média obtida de  $337,0 \text{ g kg}^{-1} \pm 2,0$ ).

Nesta situação, o uso de metsulfurom-metílico contrabandeado poderia: (1) Levar a prejuízos financeiros caso os agricultores utilizem as mesmas doses prescritas para o produto nacional, pois a perda de eficiência acarretada pelo uso de produto diluído exigiria um maior número de aplicações do agrotóxico; (2) Impactar o ambiente ou a produção da lavoura pelo uso de agrotóxico em concentrações diferentes das estudadas no procedimento de registro.

Apesar do metsulfurom-metílico apresentar elevada solubilidade em água ( $2,8 \text{ g L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e baixo valor de Koc ( $\log \text{Koc} = -1,74$ ) e, portanto, baixo potencial de bioacumulação, esta substância apresenta

alta toxicidade para organismos aquáticos.<sup>22</sup> A aplicação ilegal deste produto sem o acompanhamento de orientações sobre doses e frequências de aplicação pode acarretar em contaminação ambiental de corpos hídricos com eventos de mortalidade de peixes, além de variados efeitos adversos em plantas aquáticas, zooplânctons e fitoplânctons.

## **4. Conclusões**

Os dados obtidos através do levantamento dos laudos periciais da criminalística da Polícia Federal dos anos de 2008 e 2009 revelam um grande problema de contrabando e falsificação de agrotóxicos no Brasil. Esses produtos ilegais apresentam rotineiramente rótulos e bulas incompletos e/ou em língua estrangeira. Nos produtos ilegais a base de tebuconazol, o estudo demonstrou cenários distintos: amostras líquidas com concentrações nominais equivalentes às formulações vendidas no mercado nacional; amostras líquidas diluídas; e amostras sólidas com concentrações do IA, tanto nominais quanto evidenciadas nos resultados analíticos, acima de qualquer produto formulado registrado no Brasil, tratando-se provavelmente de produtos técnicos. No caso do metsulfurom-metílico, a composição impressa nos rótulos da maioria das amostras era de  $600 \text{ g kg}^{-1}$ , mas os resultados das análises químicas indicaram a presença do IA em concentrações reiteradamente menores (média obtida de  $337,0 \text{ g kg}^{-1} \pm 2,0$ ). Os danos econômicos relativos à utilização de agrotóxicos ilegais podem ser desastrosos, visto que tais formulações são passíveis de apresentar eficiência agronômica menor ou diversa do esperado para um produto legalizado e supostamente similar ao irregular, além de não gerar o devido recolhimento de impostos. Para o cidadão e consumidor brasileiro, a existência de alimentos produzidos em lavouras que utilizam agrotóxicos obtidos por vias ilegais pode acarretar em uma série de riscos à saúde

pública, tais como (1) as concentrações residuais dos IA utilizados podem estar acima do legislado; (2) impurezas toxicologicamente relevantes podem estar presentes; (3) adjuvantes e outros inertes não permitidos podem estar presentes como resíduos. Nesse contexto, a realização de análises quantitativas em agrotóxicos apreendidos pode se firmar como uma alternativa para gerar informações confiáveis que embasem políticas públicas de repressão, saúde e educação.

## Agradecimentos

Ao projeto INCTAA/CNPq pelo apoio financeiro; à CAPES pela bolsa de mestrado concedida e às instituições Polícia Federal e IBAMA.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Inácio, A., Sítio do Jornal Valor Econômico. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/arquivo/822661/uso-de-defensivos-bate-recorde-no-pais>>. Acesso em: 18 abril 2012.
- <sup>2</sup> Sítio do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa\\_201010.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201010.pdf)>. Acesso em: 18 abril 2012.
- <sup>3</sup> Sítio da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ). Disponível em: <[http://www.fiocruz.br/sinitox\\_novo/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=379](http://www.fiocruz.br/sinitox_novo/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=379)>. Acesso em: 15 janeiro de 2012.
- <sup>4</sup> BRASIL. *Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989*: Brasília, 1989. [Link]
- <sup>5</sup> BRASIL. *Decreto nº 4.074 de 4 de janeiro de 2002*: Brasília, 2002. [Link]
- <sup>6</sup> Peres, F.; Moreira, J. C.; Dudois, G. S. *Agrotóxicos, saúde e ambiente*. Em: Peres F., Moreira J.C. (Ed.) *É veneno ou remédio?* Rio de Janeiro: Fiocruz, 2003, cap. 1. [CrossRef]
- <sup>7</sup> Azevedo, F. A.; Chasin, A. A. M. *As bases toxicológicas da ecotoxicologia*. RiMa: São Paulo, 2004.
- <sup>8</sup> Rodrigues, N. D., *Multiciência*, Campinas, 2006, 7. [Link]
- <sup>9</sup> Rebelo, R. M.; Vasconcelos, R. A.; Buys, B. D. M. C.; Rezende, J. A.; Moraes, K. O. C.; Oliveira, R. P., Em: *Produtos Agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil*, Ibama: Brasília, 2010. [Link]
- <sup>10</sup> Sítio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2009/pdf/150409\\_para.pdf](http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2009/pdf/150409_para.pdf)>. Acesso em 15 janeiro 2013.
- <sup>11</sup> BRASIL. *Lei nº. 9.605 de 12 de fevereiro de 1998*: Brasília, 1998. [Link]
- <sup>12</sup> BRASIL. *Decreto-Lei nº. 2.848 de 07 de dezembro de 1940*: Rio de Janeiro, 1940. [Link]
- <sup>13</sup> BRASIL. *Lei nº. 7.492 de 16 de julho de 1986*: Brasília, 1986. [Link]
- <sup>14</sup> ISO 11843-2; *Capability of detection. Part 2. Methodology in the linear calibration case*, ISO Geneva, 2000. [Link]
- <sup>15</sup> Maximiano, A. *Ibama – Uma janela para a informação ambiental*, 2008, 3, 40. [Link]
- <sup>16</sup> Macedo, K. *Ibama - Uma janela para a informação ambiental*, 2007, 2, 17. [Link]
- <sup>17</sup> SINDAG. *Informações e Roteiro de Procedimentos para Fiscalização de Agrotóxicos Ilegais*. Sindag: São Paulo, 2006.
- <sup>18</sup> Sítio do Instituto de Economia Agrícola (IEA). Disponível em: Disponível em <<http://ciagri.iea.sp.gov.br/nia1/defensivos.aspx>>. Acesso em: 10 abril 2010
- <sup>19</sup> Sítio do Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT). Disponível em:

<sup>20</sup> <[http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)>.

Acessado em: 18 janeiro 2012.

<sup>21</sup> ABNT – NBR 14029:2005 – validação de métodos analíticos, 2ª Ed. 2005. [[Link](#)]

<sup>22</sup> Sítio da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO). Disponível em:

[http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/J](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/J)

MPR/Evaluation94/tebucona.pdf.

Acessado em 10 setembro 2013.

<sup>23</sup> Sítio da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO). Disponível em:

[http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/Specs/Metsulfuron-methyl\\_2011.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Metsulfuron-methyl_2011.pdf).

Acessado em: 10 setembro de 2013.