

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO – *CAMPUS* RIO VERDE  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA  
HIDROGRÁFICA DO RIO VERDINHO LOCALIZADO NO  
MUNICÍPIO DE RIO VERDE-GOIÁS

Autor: Franco Cesar Belchior da Silva

Orientador: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Ana Carolina Ribeiro Aguiar

RIO VERDE - GO

Fevereiro – 2016

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO – *CAMPUS* RIO VERDE  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA  
HIDROGRÁFICA DO RIO VERDINHO LOCALIZADO NO  
MUNICÍPIO DE RIO VERDE-GOIÁS

Autor: Franco Cesar Belchior da Silva

Orientador: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Ana Carolina Ribeiro Aguiar

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM AGROQUÍMICA no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano - *Campus* Rio Verde – Área de concentração Agroquímica.

RIO VERDE - GO

Fevereiro - 2016

Silva, Franco Cesar Belchior da  
S586a Avaliação da qualidade da água da bacia hidrográfica do rio  
Verdinho localizado no município de Rio Verde - Goiás / Franco  
Cesar Belchior da Silva. Rio Verde. - 2016.

96 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Instituto Federal  
Goiano – Campus Rio Verde, 2016.

Orientadora: Dr.<sup>a</sup> Ana Carolina Ribeiro Aguiar.

#### Bibliografia

1. Qualidade da água. 2. Herbicidas. 3. Preparo de amostra. I. Título.  
II. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde.

CDD: 628.16

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO – CÂMPUS RIO VERDE  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DA  
BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO VERDINHO  
LOCALIZADO NO MUNICÍPIO DE RIO VERDE - GO**

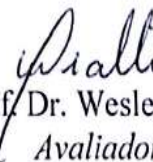
Autor: Franco César Belchior da Silva  
Orientadora: Ana Carolina Ribeiro Aguiar

*TITULAÇÃO:* Mestre em Agroquímica – Área de concentração  
Agroquímica.

APROVADA em 26 de fevereiro de 2016.



Prof.ª Dr.ª Andréa Rodrigues  
Chaves  
*Avaliadora externa*  
UFG



Prof. Dr. Wesley Renato Viali  
*Avaliador interno*  
IF Goiano/RV



Prof.ª Dr.ª Ana Carolina Ribeiro Aguiar  
*Presidente da banca*  
IF Goiano/RV

## DEDICATÓRIA

**A Deus, pois além de ser essencial na minha vida, sem ele nada disso seria possível. À minha família, que está sempre comigo, em especial as mulheres da minha vida (vovó, mamãe, irmã e sobrinha “Duda”), ao meu querido irmão, ao meu pai e meu avô. Amo vocês.**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que permitiu que tudo isso acontecesse e por estar presente em todos os momentos na minha vida, me dando saúde e forças para superar as dificuldades e, abrindo todos os caminhos para minha realização profissional.

Aos meus pais, Helio e Neuza, pelos ensinamentos e princípios, apoio e suporte para que eu pudesse realizar meu sonho de prosseguir nos estudos.

À minha querida e amada vovó Terezinha, que me amparou em todos os momentos, sempre me dando forças para nunca desistir, eu sempre me espelhando nessa mulher guerreira que eu amo infinitamente. Obrigado por existir na minha vida e fazer parte dela com essa intensidade enorme, eu te amo!

Aos meus queridos e amados irmãos Wellyton e Helida, por estar ao meu lado sempre me amparando e dando forças para prosseguir nos estudos. Ao meu cunhado Muriel, pelo incentivo.

À minha maior riqueza, a princesa que o tio ama tanto, minha sobrinha Eduarda.

Agradeço a minha família de Rio Verde, que me amparou, a minha tia Maria, as minhas primas Sebastiana, Gercina, Luzia, Cora e Adelize, aos meus primos Cláudio e Diego.

Ao Instituto Federal Goiano- *Campus* Rio Verde-GO, a minha orientadora Dr.<sup>a</sup> Ana Carolina Ribeiro Aguiar, pela orientação, compreensão, amizade, confiança e os conhecimentos transmitidos. Agradeço também os puxões de orelhas, que me mostraram que eu tenho capacidade de ser cada vez melhor.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Sou grato aos professores Dr. Rômulo Davi e Dr. Francisco, pela colaboração com o meu trabalho. A todos os professores do Programa de Pós Graduação em Agroquímica, pelo conhecimento transmitido durante o curso.

À professora Dr.<sup>a</sup> Andréa Chaves pela orientação e o apoio em Goiânia no laboratório LACEM, obrigado por despertar essa paixão que eu agora tenho por cromatografia.

Aos professores Marçal e Francielle, pela orientação no trabalho desenvolvido no IFG em Inhumas. Sou grato pela amizade e por tudo que vocês fizeram para realização do meu trabalho em Goiânia e em Inhumas, tenho certeza que sem esse apoio eu não conseguiria.

À minha amiga Flávia Soares, que sempre incentivou a minha vida acadêmica, estudou comigo na graduação e estuda até hoje, está comigo em todos os momentos, quero levar essa amizade comigo sempre, independente de onde eu esteja, afinal você é muito especial para mim.

À Angélica Alves, que se tornou minha amiga, minha irmã, “meu bem” e, é de extrema importância na minha vida. Companheira em todos os momentos, sempre me apoiando, dando suporte e carinho

À Adriene, que se tornou uma grande amiga, especialmente por estar sempre comigo, auxiliando e contribuindo de forma efetiva em minha pesquisa. Durante o mestrado esteve comigo não só nas horas mais alegres, mas esteve presente nos momentos mais difíceis dando dicas e me amparando.

Às minhas amigas que me apoiaram sempre, Gisléia, Fernanda e Carmen, obrigado pela amizade e o carinho. Aos meus amigos Ronaldo e Rayane. Aos amigos Vitor e Flavio, e os demais e não menos importante do laboratório QUIMERA team.

A todos os familiares e amigos, que de uma forma ou outra, estiveram presentes e contribuíram para a realização deste trabalho. A todos, meus sinceros agradecimentos.

## BIOGRAFIA DO AUTOR

Franco Cesar Belchior da Silva, nascido no dia 13 de dezembro de 1991 na cidade de Camapuã-MS, filho de Neuza Belchior da Silva e Helio Nogueira da Silva.

Em 2010 iniciou no curso de licenciatura em química pelo Instituto Federal Goiano- *Campus* Rio Verde, durante o curso de graduação participou de projetos do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) no laboratório de química tecnológica (QuiTEC) e no laboratório de águas e efluentes, participou do projeto do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à docência (PIBID) e atuou como professor de ensino fundamental e médio em colégios públicos e privados.

Concluiu o curso de licenciatura em química em março de 2014 e posteriormente ingressou no Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Agroquímica pelo Instituto Federal Goiano- *Campus* Rio Verde sob a orientação da Professora Dr.<sup>a</sup> Ana Carolina Ribeiro Aguiar.

Ao longo do mestrado trabalhou com análises de água no laboratório de Águas e Efluentes e com validação de metodologias no laboratório de cromatografia e espectrometria de massa (LACEM) da Universidade Federal de Goiás.



*O saber a gente aprende com  
os mestres e os livros.  
A sabedoria, se aprende é com  
a vida e com os humildes.*

*(Cora Coralina)*

## ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE APÊNDICES.....	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIATURAS E UNIDADES.....	xv
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xix
INTRODUÇÃO.....	1
1. Revisão de bibliográfica.....	3
1.1. Local da pesquisa: Rio Verde – Goiás.....	3
1.2. Água.....	5
1.2.1. Água doce.....	5
1.2.2. Qualidade da água doce.....	5
1.2.3. Potabilidade da água doce.....	6
1.2.4. Parâmetros e variáveis de qualidade da água.....	8
1.2.5. Contaminação da água.....	9
1.3. Agroquímicos.....	11
1.3.1. Classificação dos agroquímicos.....	12
1.3.2. Toxicidade.....	12
1.4. Herbicidas.....	15
1.4.1. Diuron.....	15

1.4.2. Ácido 2,4 – diclorofenilacético (2,4 - D).....	16
1.4.3. Atrazina.....	16
1.5. Métodos de extração e purificação de amostras.....	17
1.5.1. Extração em fase sólida (SPE).....	18
1.6. Métodos de identificação de compostos.....	19
1.6.1. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	19
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	19
OBJETIVOS.....	24
Objetivo Geral.....	24
Objetivos Específicos.....	24
CAPÍTULO I.....	25
RESUMO.....	25
ABSTRACT.....	26
1.1. INTRODUÇÃO.....	27
1.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	28
1.2.1. Local.....	28
1.2.2. Amostragem.....	28
1.2.3. Análises.....	29
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
1.4. CONCLUSÃO.....	43
1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
CAPÍTULO II.....	47
RESUMO.....	47
ABSTRACT.....	48
2.1. INTRODUÇÃO.....	48
2.2. EXPERIMENTAL.....	50
2.2.1. Padrões e reagentes.....	50
2.2.2. Preparo das soluções padrões.....	50
2.2.3. Instrumentação e análise cromatográfica.....	50
2.2.4. Preparo da amostra por SPE.....	51
2.2.5. Otimização.....	51
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
2.3.1. Análise cromatográfica.....	52

2.3.2. Padronização do método SPE para análise de herbicidas em água.....	52
2.3.3. Linearidade do método.....	56
2.4. CONCLUSÃO.....	59
2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
CONCLUSÃO GERAL.....	61
APÊNDICES.....	63

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
<b>Tabela 1:</b> Padrão microbiológico da potabilidade da água para o consumo humano.....	7
<b>Tabela 2:</b> Padrão de turbidez para a potabilidade da água.....	7
<b>Tabela 3:</b> Padrões de substâncias químicas que representam riscos a saúde.	7
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>Tabela 1:</b> Valores de condutividade elétrica obtidos para seis pontos de coleta ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.....	31
<b>Tabela 2:</b> Valores de oxigênio dissolvido obtidos para seis pontos de coleta ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.....	33
<b>Tabela 3:</b> Potencial Hidrogeniônico (pH) em seis pontos ao longo do rio Verdinho obtido entre os meses de janeiro e julho de 2015.....	34
<b>Tabela 4:</b> Sólidos Totais Dissolvidos obtidos nos seis pontos de coleta ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.....	36
<b>Tabela 5:</b> Temperatura obtida nos pontos de coleta ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.....	37
<b>Tabela 6:</b> Valores de Turbidez em unidades nefelométricas de turbidez (UNT) obtidos em seis pontos ao longo do rio Verdinho nos meses de janeiro a julho de 2015.....	38
<b>Tabela 7:</b> Demanda Química de Oxigênio em seis pontos ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.....	39

<b>Tabela 8:</b> Fósforo Total obtido em seis pontos de coleta ao longo do rio Verdinho nos meses de janeiro a julho de 2015.....	<b>40</b>
<b>Tabela 9:</b> Valores de nitrato obtidos em seis pontos de coleta ao longo do rio Verdinho nos meses de abril e julho de 2015.....	<b>41</b>
<b>Tabela 10:</b> Contagem microbiológica para coliformes totais (em UFC: Unidades Formadoras de Colônia), realizada entre os meses de abril a julho, na água do rio Verdinho.....	<b>43</b>
<b>Tabela 11:</b> Contagem microbiológica para E. coli (UFC), realizada entre os meses de abril a julho, na água do rio Verdinho.....	<b>43</b>
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>Tabela 1:</b> Linearidade e coeficiente de variação (C.V.) das amostras de água enriquecida com os herbicidas. Concentrações utilizadas: 0,01 mg.L <sup>-1</sup> de 2,4-D, 15 mg.L <sup>-1</sup> de atrazina e 10 mg.L <sup>-1</sup> de diuron.....	<b>56</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1:</b> Foto do município de Rio Verde .....	4
<b>Figura 2:</b> Mapa da região de Rio Verde.....	4
<b>Figura 3:</b> Gráfico do crescimento populacional do município de Rio Verde, do estado de Goiás e do Brasil.....	5
<b>Figura 4:</b> Representação estrutural da molécula do herbicida Diuron.....	15
<b>Figura 5:</b> Representação estrutural da molécula do herbicida 2,4-D.....	16
<b>Figura 6:</b> Representação estrutural da molécula do herbicida Atrazina....	17
<b>Figura 7:</b> Etapas da extração em fase sólida (SPE).....	18
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>Figura 1:</b> Mapa da bacia hidrográfica do rio Verdinho.....	29
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>Figura 1:</b> Cromatograma da solução analítica contendo 1 mg.L <sup>-1</sup> dos herbicidas 2,4-D, atrazina e diuron, obtidos em 320 nm.....	52
<b>Figura 2:</b> Otimização dos tempos de extração para os herbicidas 2,4-D, atrazina e diuron. Fluxo 1 (3,3 mL.s <sup>-1</sup> ), fluxo 2 (8,5 mL.s <sup>-1</sup> ), fluxo 3 (18 mL.s <sup>-1</sup> ).....	53
<b>Figura 3:</b> Otimização da quantidade de fase extratora utilizando quitosana, nas quantidades de 0,1; 0,2 e 0,3 g.....	54
<b>Figura 4:</b> Otimização do volume da amostra nas quantidades de 100, 200, 300, 400 e 500 mL. Amostras de água enriquecidas com herbicidas	

na concentração de 0,01 mg.L <sup>-1</sup> .....	55
<b>Figura 5:</b> Curva de calibração de amostras de água enriquecida com o herbicida 2,4-D nas concentrações de 0,01; 1; 5 e 10 mg.L <sup>-1</sup> .....	57
<b>Figura 6:</b> Curva de calibração de amostras de água enriquecida com o herbicida atrazina nas concentrações de 0,01; 1; 5 e 15 mg.L <sup>-1</sup> .....	57
<b>Figura 7:</b> Curva de calibração de amostras de água enriquecida com o herbicida diuron nas concentrações de 0,01; 1; 5 e 10 mg.L <sup>-1</sup> .....	57



## ÍNDICE DE APÊNDICES

	Página
APÊNDICE I	
RESOLUÇÃO Nº 357 do CONAMA de 17 de março de 2005	
Definição de águas doces.....	63
Classificação de águas doces.....	63
Das condições e padrões de qualidade.....	64
Águas doces classe 1.....	64
Águas doces classe 2.....	68
Águas doces classe 3.....	69
Águas doces classe 4.....	72

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

<b>Símbolo, sigla ou abreviações</b>	<b>Significado</b>	<b>Unidades</b>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	-
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária	-
CE	Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo	-
CL <sub>50</sub>	Concentração Letal	50%
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	-
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente	-
CT	Coliformes Totais	UFC
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloroetano	-
DL <sub>50</sub>	Dose Letal	50%
DQO	Demanda Química de Oxigênio	$\text{mg.L}^{-1}$
E. coli	Escherichia coli	UFC
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária	-
GPS	Global Position System	-
HPLC	High Performande liquid chromatography	-
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística	-
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia	-
Kd	Coefficiente de Sorção	$\text{L.Kg}^{-1}$
Kow	Coefficiente de partição octanol/água	-
N ou NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato	$\text{mg.L}^{-1}$
NBR	Norma Brasileira	-
OD	Oxigênio Dissolvido	$\text{mg.L}^{-1}$
OMS	Organização Mundial da Saúde	-
pH	Potencial Hidrogeniônico	-
pKa	Constante Ácida	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fósforo Total	$\text{mg.L}^{-1}$
SIEG	Sistema Estadual de Geoinformações de Goiás	-
SPE	Solid Phase Extraction (Extração em fase sólida)	-
STD	Sólidos Totais Dissolvidos	$\text{mg.L}^{-1}$
T	Temperatura	°C
TUR	Turbidez	UNT
UFC	Unidades Formadoras de Colônias	-
UNT	Unidades Nefelométricas de Turbidez	-
UV	Detector UV-Vis	Nm

UV-Vis	Ultravioleta Visível	-
2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenilacético (herbicida)	-

## RESUMO

SILVA, FRANCO CESAR BELCHIOR. Instituto Federal Goiano - *Campus* Rio Verde - GO, fevereiro de 2016. **Avaliação da qualidade da água da bacia hidrográfica do rio Verdinho localizado no município de Rio Verde - Goiás.** Dr.<sup>a</sup> Ana Carolina Ribeiro Aguiar “Orientador (a)” Dr. Rafael Marques Pereira Leal “Coorientador”.

O aumento da produção agrícola está relacionado com o uso excessivo de agroquímicos, pois as culturas demandam elevadas quantidades. Com isso, a qualidade ambiental fica comprometida contribuindo de forma efetiva para a contaminação de águas superficiais e subterrâneas. As contaminações decorrentes do uso de agroquímicos ocorrem principalmente por processos de lixiviação, escoamento e drenagem dos defensivos agrícolas, que irão atingir as correntes de água e seus mananciais. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi monitorar a qualidade da água da bacia hidrográfica do rio Verdinho localizado no município de Rio Verde – Goiás, padronizar e validar uma metodologia analítica utilizando SPE/LC-UV para determinação dos herbicidas 2,4-D, atrazina e diuron. O monitoramento da qualidade da água foi realizado durante os meses de janeiro a julho de 2015, em seis pontos ao longo da bacia do rio Verdinho, considerando parâmetros físicos, químicos e microbiológicos. Os parâmetros analisados foram pH, temperatura, turbidez, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos, condutividade elétrica, demanda química de oxigênio, nitrato, fósforo total, coliformes totais e *Escherichia coli*. A padronização e a validação do método analítico ocorreram através do preparo de amostras para extração em fase sólida (SPE) e a identificação dos

herbicidas foi feita através da cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis. Foi realizada a otimização dos parâmetros de extração e o método foi validado avaliando a curva analítica e sua linearidade. Alguns parâmetros físico-químicos e microbiológicos não se apresentaram dentro dos valores permitidos pela Resolução N° 357 do CONAMA, mostrando que este corpo d'água sofre impactos ambientais principalmente relacionados às atividades rurais da região. Os resultados da padronização e validação do método analítico apresentaram excelente linearidade com o valor de  $r^2$  superior a 0,9 para todos os herbicidas analisados. Dessa forma, o método SPE/LC-UV possibilitou a extração, concentração e a identificação dos herbicidas 2,4-D, atrazina e Diuron.

**PALAVRAS-CHAVES:** qualidade da água, herbicidas, preparo de amostra.

## ABSTRACT

SILVA, FRANCO CESAR BELCHIOR. Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde - GO, February 2016. **Water quality assessment in rio Verdinho watershed located in Rio Verde – Goiás municipality.** Dsc<sup>a</sup>.Ana Carolina Ribeiro Aguiar “Advisor”, Dsc. Rafael Marques Pereira Leal “Co-Advisor”.

Agricultural production increase is related to pesticides excessive use because crops require large amounts of agrochemicals. Therewith, the environmental quality is compromised contributing effectively to surface and groundwater contamination. Contamination resulting from the pesticides use occurs mainly by pesticides leaching, runoff and drainage processes, which will arrive the water streams and their watersheds. Thereby, this study objective was to monitor the water quality in rio Verdinho watershed located in Rio Verde - Goiás, standardize and validate an analytical methodology using SPE / LC-UV to determine the herbicides 2,4-D, atrazine and diuron. The water quality monitoring was carried out from January to July 2015months, at six points along rio Verdinho watershed, considering physical, chemical and microbiological parameters. The analyzed parameters were pH, temperature, turbidity, dissolved oxygen, total dissolved solids, electrical conductivity, chemical oxygen demand, nitrate, total phosphorus, total coliforms and Escherichia coli. The analytical method standardization and validation occurred through the sample preparation for solid phase extraction (SPE) and the herbicides identification was performed by high performance liquid chromatography with UV-Vis detector. Extraction parameters

optimization was carried out and the method was validated by evaluating the calibration curve and linearity. Some physico-chemical and microbiological parameters did not come forward within the range permitted by CONAMA Resolution No. 357, which shows that this waterbody suffers environmental impacts mainly related to rural activities in the region. The analytical method standardization and validation results showed excellent linearity with  $r^2$  value higher than 0.9 for all analyzed herbicides. Thus, the SPE / LC-UV method allowed the 2,4-D, atrazine and Diuron herbicides extraction, concentration and identification.

**KEY WORDS:** Water quality, herbicides, sample preparation.

## INTRODUÇÃO

Com o aumento da população, o setor agrícola intensificou o monocultivo de diversas culturas, incluindo milho e soja, em grandes territórios brasileiros, (Correia e Langenbach, 2006) e vem se esforçando para aumentar a produção de alimentos.

O cultivo agrícola consome grande volume de água, apresentando elevada demanda dos recursos hídricos. A água é um recurso natural renovável, entretanto, o mau uso deste recurso, está entre os principais problemas que envolvem o meio ambiente. A falta de planejamento e a utilização mal manejada podem vir a causar problemas sérios de escassez (Rosa et al., 2014).

O aumento da produção agrícola, apesar de necessário, em virtude do aumento da demanda por alimentos, acarreta problemas relacionados ao uso excessivo de agroquímicos (Pinheiro et al., 2010), pois muitas culturas demandam elevadas quantidades de agroquímicos. Com isso a qualidade ambiental fica comprometida contribuindo de forma efetiva para a contaminação das águas, tanto superficiais quanto subterrâneas. Esta contaminação ocorre por vários fatores como uso indiscriminado de defensivos agrícolas, falta de informação ou ainda pelo interesse econômico (Prates et al., 2011).

A maioria dos agroquímicos são moléculas orgânicas sintéticas, nas quais suas propriedades tóxicas permitem controlar organismos indesejáveis à agricultura. A sua presença no solo, na água e no ar provoca efeitos sobre a saúde pública e ao meio ambiente, podendo gerar desequilíbrios nos ecossistemas, com impactos negativos imediatos ou em longo prazo (Pinheiro et al., 2010).

As contaminações decorrentes do uso de agroquímicos ocorrem principalmente pela ação das águas da chuva e de irrigação que provocam lixiviação, escoamento e



drenagem dos defensivos agrícolas, que podem atingir correntes de água e seus mananciais. Os efeitos tóxicos referentes a esta contaminação, causam impactos sobre a flora aquática, a fauna e a saúde humana. Apesar de o Brasil ser um dos maiores consumidores de agroquímicos do mundo, ainda não foram criados programas específicos e eficazes de controle sobre a contaminação dos mananciais de águas e são encontrados poucos estudos relacionados ao tema (Neto e Siqueira, 2005).

A lixiviação é um dos principais processos de transporte no solo de moléculas solúveis em água e não voláteis. As moléculas se movimentam de acordo com as características do solo acompanhando o fluxo de água. A lixiviação é fundamental para a incorporação superficial dos herbicidas até atingir as sementes ou plantas em germinação, porém dependendo do tipo de solo e das condições climáticas, o excesso de lixiviação pode levá-los para camadas mais profundas do solo, podendo promover assim a contaminação de lençóis freáticos (Monquero et al., 2008).

Os herbicidas, devido ao seu uso intensivo, são apontados como o grupo entre os agroquímicos, mais frequentemente detectados em estudos de qualidade de águas superficiais e subterrâneas (Monquero et al., 2008).

Estudos relacionados com toxicologia ambiental mostram que os agroquímicos não são totalmente seletivos, e quando aplicados em grandes quantidades, somente uma pequena porção do pesticida alcança o alvo. Os agroquímicos que ficam disponíveis no ambiente afetam espécies não alvo e podem ter vários efeitos sobre animais selvagens, microrganismos, insetos e organismos aquáticos, podendo atingir os seres humanos através da cadeia alimentar pela acumulação de substâncias tóxicas nos alimentos (Vigário e Sabóia-Morais, 2014).

O herbicida mais comumente utilizado na produção da soja é o glifosato, usado principalmente no controle de pragas vegetais em lavouras geneticamente modificadas. Outros agroquímicos também são utilizados na cultura de soja e dentre eles podem ser citados o metamidofós, endosulfan (inseticidas), 2,4-D, atrazina (herbicidas) e o tebocunazol (fungicida). Entretanto, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) determinou, em 2011, que o metamidofós e o endosulfan fossem retirados do mercado brasileiro em função do seu elevado potencial tóxico para a saúde humana (Moreira et al., 2012; ANVISA, 2011)

Devido a grande utilização do herbicida glifosato no mercado brasileiro, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos buscando mais informações a respeito do seu potencial tóxico. Mesmo apresentando baixa toxicidade aguda, o maior enfoque está

sendo dado aos estudos laboratoriais e clínicos, que o apresentam como um agente genotóxico em potencial, interferente endócrino e alergênico, problemas esses associados à exposição crônica ao glifosato. Desde 2008, o glifosato se encontra sobreavaliação toxicológica pela ANVISA (Belo et al., 2012), entretanto até o momento sua utilização continua permitida.

Como dito anteriormente, o Brasil se apresenta como o maior consumidor de agroquímicos na atualidade e conseqüentemente há o aumento no consumo de herbicidas, principalmente do glifosato, coloca em situação de vulnerabilidade não apenas os trabalhadores rurais, mas também moradores de áreas próximas aos grandes polos produtores (Belo et al., 2012).

A utilização de herbicidas pré-emergentes tem sido um dos fatores associados à elevada eficácia no controle de plantas daninhas. Estes herbicidas apresentam efeito residual prolongado que permanece durante o período crítico de competição. Este efeito prolongado depende de características do local de aplicação, como a textura do solo, umidade e restos vegetais que possuem influência marcante na dinâmica destes herbicidas no ambiente (Dan et al., 2010).

No processo de controle de pós-emergência e dessecação um dos herbicidas mais empregados é o 2,4-D. Porém, este herbicida está entre os principais produtos cuja utilização vem sendo questionada quanto ao risco ambiental (Souza et al., 2011).

A utilização intensa, exagerada e muitas vezes inadequada destes herbicidas, gera problemas relacionados, principalmente, a contaminação do solo e das águas (Souza et al., 2011). Dessa forma, se faz necessário o controle de níveis de agroquímicos em águas tanto superficiais quanto subterrâneas (Moreira et al., 2012) e isso é evidenciado em alguns estudos que analisaram níveis de agroquímicos em água e observaram que estes estão sendo encontrados em grandes quantidades (Veiga et al., 2006).

## 1. Revisão de Bibliográfica

### 1.1. Local da pesquisa: Rio Verde - Goiás

O Município de Rio Verde está localizado na microrregião sudoeste do estado de Goiás no centro-oeste brasileiro. Tem uma área territorial de 8.379,659 Km<sup>2</sup>, uma população de 207 296 habitantes de acordo com o censo de 2015 do IBGE, possui uma

densidade demográfica de 21,05 (hab/Km<sup>2</sup>), o seu bioma é o Cerrado brasileiro (IBGE, 2015; RIO VERDE, 2015).

A cidade de Rio Verde tem no agronegócio a sua principal atividade econômica, sendo a maior produtora de grãos do estado, maior arrecadadora de impostos sobre produtos agrícolas e centro difusor de novas tecnologias. A agricultura é a grandeza do município, e possui de acordo com o IBGE (2014) uma lavoura temporária de 300.000 hectares de soja, 216.000 hectares de milho, 34.000 hectares de cana-de-açúcar e 25.000 hectares de sorgo (IBGE, 2014; RIO VERDE 2015).

A figura 1 mostra uma imagem panorâmica da cidade de Rio Verde-GO e a figura 2 apresenta o mapa da região do entorno de Rio Verde.



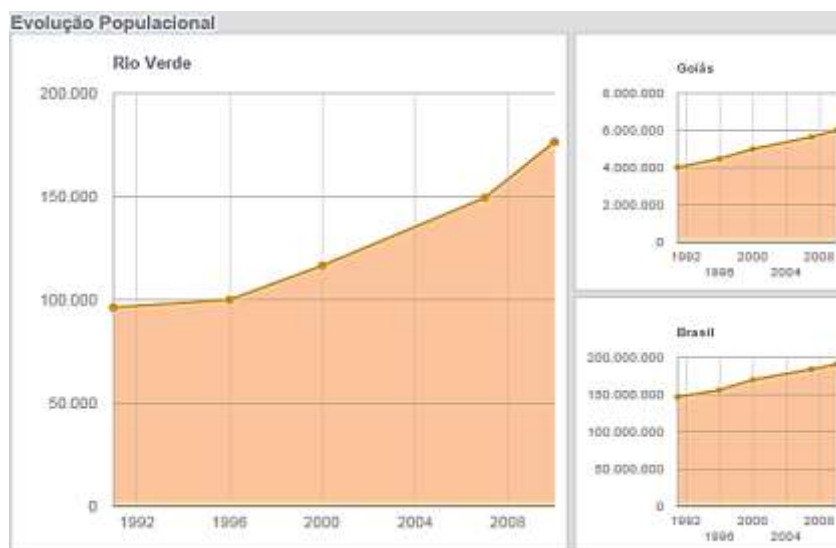
**Figura 1:** Foto do município de Rio Verde. Fonte: RIO VERDE, 2015.



**Figura 2:** Mapa da região de Rio Verde. Fonte: IBGE, 2015.

A Figura 3 apresenta o gráfico de crescimento populacional do município de Rio Verde entre os anos de 1991 e 2010 e mostra que houve aumento significativo da

população neste período, isto se deve principalmente a chegada de grandes indústrias na região e o aumento na produção agrícola (IBGE, 2010; RIO VERDE, 2015).



**Figura 3:** gráfico do crescimento populacional do município de Rio Verde, do estado de Goiás e do Brasil. Fonte: IBGE, 2015.

## 1.2. Água

### 1.2.1. Água doce

A água é uma das substâncias mais importantes, pois além de cobrir 70% da superfície terrestre, ela também é essencial para a sobrevivência dos seres vivos. Apenas 3% do total da água disponível na natureza é água doce e somente 0,3% desse total representa água doce explorável, sendo destes uma parte confinada em lençóis freáticos, aquíferos, geleiras, calotas polares e outros reservatórios. A água apesar de ser um recurso natural e renovável, pode se tornar escassa, pois a contaminação dos mananciais pode impedir o uso dessa água doce para o abastecimento humano (Conceição et al., 2011).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de acordo com a Resolução N° 357, de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005), traz as definições das classes de água e dispõe sobre os padrões de qualidade da água entre outras providências (apêndice 1).

### 1.2.2. Qualidade da água doce

A vigilância, quando aplicada para a avaliação frequente e continuada da qualidade da água para o consumo humano, tem como objetivo a identificação de

potenciais riscos à saúde, visando controle e prevenção. Mas muitas adversidades são encontradas, já que o monitoramento deve ser realizado em diferentes etapas: captação, distribuição e pós-consumo (Carmo et al., 2008).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda para a avaliação da qualidade da água de consumo humano, a utilização de metodologias que consistam na caracterização e estimativa de potenciais efeitos adversos à saúde (Carmo et al., 2008).

O Ministério da Saúde na portaria N° 2.914, de 12 de dezembro de 2011 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011), traz as definições de água para o consumo humano, água potável, padrão de potabilidade, padrão organoléptico e água tratada:

- Água para o consumo humano: é a água destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem;
- Água potável: é a água que atende ao padrão de potabilidade estabelecido na portaria e que não oferece riscos à saúde;
- Padrão de potabilidade: é conjunto de valores permitidos como parâmetro da qualidade da água para consumo humano, conforme definido na portaria;
- Padrão organoléptico: é o conjunto de parâmetros caracterizados por provocar estímulos sensoriais que afetam a aceitação para consumo humano, mas que não necessariamente implicam risco à saúde;
- Água tratada: é a água submetida a processos físicos, químicos ou combinação destes, visando atender ao padrão de potabilidade.

Além disso, a Resolução N° 357 do CONAMA (CONAMA, 2005) determina condições e padrões para a qualidade das águas doces e, como dito anteriormente, esta resolução é apresentada no apêndice 1.

### 1.2.3. Potabilidade da água doce

O capítulo V da portaria N° 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde defini alguns padrões de potabilidade que estão dispostos nas Tabelas 1, 2 e 3, apresentadas a seguir (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011).

**Tabela 1:** Padrão microbiológico da potabilidade da água para o consumo humano (MINISTÉRIO DA SAUDE, 2011).

<b>Padrão microbiológico da água para o consumo humano</b>				
<b>Tipo da água</b>		<b>Parâmetros</b>		<b>Valor máximo permitido</b>
Água para consumo humano		Escherichia coli		Ausência em 100 mL
Água tratada	Na saída do tratamento	Coliformes totais		Ausência em 100 mL
	No sistema de distribuição (reservatórios e rede)	Escherichia coli		Ausência em 100 mL
		Coliformes totais	Sistemas ou soluções alternativas coletivas que abastecem menos de 20.000 habitantes	Apenas uma amostra, entre as amostras examinadas no mês, poderá apresentar resultado positivo.
			Sistemas ou soluções alternativas coletivas que abastecem a partir de 20.000 habitantes	Ausência em 100 mL em 95% das amostras examinadas no mês

**Tabela 2:** Padrão de turbidez para a potabilidade da água (MINISTÉRIO DA SAUDE, 2011).

<b>Padrão de turbidez para água pós-filtração ou pré-desinfecção</b>	
<b>Tratamento da água</b>	<b>Valor máximo permitido</b>
Desinfecção (para águas subterrâneas)	1,0 unidade de turbidez em 95% das amostras
Filtração rápida (tratamento completo ou filtração direta)	0,5 unidades de turbidez em 95% das amostras
Filtração lenta	1,0 unidade de turbidez em 95% das amostras

**Tabela 3:** Padrões de substâncias químicas que representam riscos a saúde (MINISTÉRIO DA SAUDE, 2011).

<b>Padrões de substâncias químicas</b>	
<b>Padrões Inorgânicos</b>	<b>Valor máximo permitido</b>
Nitrato (como N)	10,0 mg/L
Nitrito (como N)	1,0 mg/L
<b>Parâmetros Orgânicos</b>	<b>Valor Máximo</b>
Atrazina	2,0 µg/L
Diuron	90 µg/L
2,4-D + 2,4,5-T	30 µg/L

#### 1.2.4. Parâmetros e variáveis de qualidade da água

De acordo com a Resolução N° 357 do CONAMA, alguns parâmetros de qualidade de água são estabelecidos para as águas doces classe 2, porém, outros parâmetros de qualidade são frequentemente analisados.

Temperatura (T): é de fundamental importância no meio aquático, influenciando em uma série de variáveis físico-químicas. Em geral, à medida que se aumenta a temperatura (de 0°C a 30°C) diminuem os valores de alguns parâmetros, como a tensão superficial, viscosidade, compressibilidade, calor específico, constante de ionização e o calor latente de vaporização. Por outro lado, a condutividade térmica e a pressão de vapor aumentam. A temperatura também influencia nos organismos aquáticos, pois estes possuem limites de tolerância térmica superior e inferior para diversos fatores, como a desova, incubação dos ovos e temperatura ótima para o crescimento (CETESB, 2014).

Turbidez (TUR): é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar a amostra de água, pela presença de partículas inorgânicas, sólidos em suspensão, detritos orgânicos etc. Valores de turbidez elevados reduzem a fotossíntese de vegetações aquáticas, enraizadas, submersas e das algas, isso pode afetar no desenvolvimento de comunidades biológicas aquáticas, uma vez que, a quantidade reduzida de plantas pode suprimir a produtividade de peixes (CETESB, 2014).

Sólidos: correspondem a toda matéria que permanece como resíduo. Os sólidos podem ser prejudiciais aos peixes e à vida aquática, podendo reter bactérias, resíduos orgânicos, sedimentar no leito dos rios destruindo organismos que fornecem alimentos e danificar os leitos de desova de peixes (CETESB, 2014).

Condutividade (CE): é a capacidade da água em conduzir corrente elétrica, está relacionada diretamente com as concentrações iônicas e com a temperatura. Este parâmetro indica a quantidade de sais presentes na água, fornecendo uma medida indireta da concentração de poluentes e uma indicação das modificações na composição do corpo d'água. As concentrações acima de 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  geralmente indicam ambientes impactados, valores altos podem também indicar características corrosivas da água (CETESB, 2014).

Demanda química de oxigênio (DQO): é a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica de uma amostra por meio de um agente químico,

como o dicromato de potássio. O aumento da concentração de DQO num corpo d'água deve-se principalmente a despejos de origem industrial (CETESB, 2014).

Fósforo total ( $\text{PO}_4^{3-}$ ): aparece em águas naturais, devido principalmente, a despejos de esgotos sanitários. O fósforo pode ser apresentado na forma de fosfatos orgânicos, que são a forma em que o fósforo compõe moléculas orgânicas. Podem estar presentes na estrutura de ortofosfatos, que são radicais que se combinam com cátions formando sais inorgânicos. E também na forma de polifosfatos, fosfatos condensados e polímeros de ortofosfatos, essas formas não são relevantes para estudos da água, pois estes compostos sofrem hidrólise (CETESB, 2014).

Oxigênio dissolvido (OD): o oxigênio da atmosfera dissolve-se nas águas naturais, devido à diferença de pressão parcial (CETESB, 2014).

Potencial hidrogeniônico (pH): a influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais ocorre de forma direta devido a seus efeitos sobre a fisiologia de diversas espécies. Os efeitos indiretos também são muito importantes, pois contribuem para precipitação de elementos químicos tóxicos, como metais pesados, e podem alterar a solubilidade de diversos nutrientes (CETESB, 2014).

Nitrogênio (N): as fontes de nitrogênio nas águas naturais são diversas. O nitrogênio amoniacal é o padrão de classificação das águas naturais e padrão de emissão de esgotos de acordo com a legislação federal. A amônia é um produto tóxico bastante restritivo à vida dos peixes, sendo que algumas espécies não sobrevivem a concentrações acima de 5 mg/L. Os nitratos são tóxicos e são causadores da doença metahemoglobinemia infantil, que é letal para as crianças (CETESB, 2014).

Coliformes termotolerantes: são definidos como microrganismos capazes de fermentar a lactose a 44-45°C. São representados principalmente pela *Escherichia coli* (*E. coli*) que é a única de origem exclusivamente fecal, e também fazem parte desse grupo outras bactérias dos gêneros *Klebsiella*, *Enterobacter* e *Citrobacter*. Os coliformes fecais são utilizados como padrão para a qualidade microbiológica de águas superficiais destinadas a abastecimento, recreação, irrigação e piscicultura (CETESB, 2014).

### 1.2.5. Contaminação da água

Contaminantes emergentes são substâncias que estão presentes no ambiente, oriundas de ações antrópicas, entretanto sua presença, normalmente passa despercebida devido a estes compostos se apresentarem em baixíssimas concentrações. Este tipo de



contaminante vem sendo, frequentemente, detectado no meio ambiente e tem um alto potencial de causar um impacto ecológico, além de ser um fator de risco para a saúde de seres vivos (Clemente et al., 2013; Gil et al., 2012).

Os contaminantes emergentes em fontes de água tem despertado grande interesse dos pesquisadores, em particular na última década, pois sua presença nas águas tem sido detectada e eles representam risco para a saúde humana e ao meio ambiente. Os herbicidas estão entre os grupos dos contaminantes que ocorrem mais amplamente, devido ao seu uso excessivo (Rivoira et al., 2015).

Segundo Gonçalves e colaboradores, “O uso intensivo de agrotóxicos pode levar a sua retenção nas culturas e no solo e, assim, principalmente por escoamento ou lixiviação, eles podem atingir as águas superficiais e subterrâneas. As concentrações baixas de agrotóxicos permitidas pela legislação fazem com que aumente a busca por limites de quantificação cada vez menores, com o desenvolvimento de métodos de extração cada vez mais sensíveis.” (Gonçalves et al., 2013).

A ocorrência de agroquímicos em água nos últimos anos tornou-se uma grande preocupação em termos ambientais, devido os riscos toxicológicos da água contaminada (Xu e Armstrong, 2013).

A contaminação ambiental através dos agroquímicos está relacionada diretamente com as suas propriedades físico-químicas, pois quanto maior a faixa de hidrossolubilidade maior será a facilidade de transporte até os rios, lençóis freáticos e cursos d’água. Dependendo das suas características, após os agroquímicos atingirem o ambiente aquático é possível que ocorra ligação desses produtos ao material particulado em suspensão na água (Dellamatrice e Monteiro, 2014).

A distância que os agroquímicos podem atingir quando são transportados nos rios, difere em função de alguns fatores, como a velocidade do fluxo do rio, a estabilidade do agroquímico e seu estado físico. Além disso, a presença dos defensivos agrícolas nas águas depende do tempo de aplicação e dos mecanismos de transporte (Dellamatrice e Monteiro, 2014).

A concentração da maioria dos agroquímicos encontrados em água é relativamente baixa devido a sua diluição, mas é possível encontrá-los em altas concentrações, principalmente depois de pesadas chuvas e/ou em áreas que foram tratadas com altas dosagens de agroquímicos (Dellamatrice e Monteiro, 2014).

### 1.3. Agroquímicos

A Lei Federal 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre as condições de trabalho com agroquímicos desde as atividades de pesquisa, produção, registro, disposição final de resíduos, entre outras providências, define em seu artigo 2, inciso I, o que são agroquímicos e afins, como mostrado a seguir (LEI FEDERAL, 1989).

“Agrotóxicos e afins: os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou 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.” (LEI FEDERAL, 1989).

Os micropoluentes, desde o fim da década de 1970, vêm recebendo grande atenção da comunidade científica referente ao seu monitoramento no meio ambiente, em virtude do reconhecimento de efeitos, tais como, genotoxicidade, toxicidade aquática, seleção de bactérias patogênicas resistentes, entre outros. Estão inclusos no grupo de micropoluentes os contaminantes emergentes, fármacos, substâncias utilizadas em produtos de limpeza e higiene pessoal, desreguladores endócrinos e outros (Aquino et al., 2013).

O início da utilização de agroquímicos sintéticos teve desenvolvimento tecnológico lento até a apresentação do dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) que se destacou como um dos primeiros produtos orgânicos a ser introduzido no mercado com a finalidade de agir como agroquímico, mais especificamente como inseticida. Com a descoberta do DDT, os agroquímicos à base de compostos orgânicos apresentaram um novo risco com relação à saúde pública, por causa dos compostos químicos que eram acrescentados para a sua persistência, representando grande risco tanto a saúde humana quanto ao meio ambiente (Veiga et al., 2006).

Através dos avanços científicos, os pesquisadores passaram a conhecer melhor os mecanismos de ação de compostos organoclorados frente a saúde humana e ao meio ambiente. Com o surgimento de agroquímicos inibidores da acetilcolinesterase, como os organofosforados e os carbamatos, os agroquímicos organoclorados acabaram sendo substituídos (Veiga et al., 2006).

Desde 2009, o Brasil é o maior consumidor e produtor de agroquímicos do mundo como constatado e divulgado pela ANVISA e o Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA). O aumento da produção agrícola, além de promover este aumento na produção e consumo de agroquímicos, está gerando impactos no ambiente, que pode ser observado pela perda da biodiversidade e da qualidade dos recursos hídricos (ANVISA, 2015).

### 1.3.1. Classificação dos agroquímicos

Existem diversas formas de classificação dos agroquímicos, entretanto as mais utilizadas classificam essas substâncias quanto à toxicidade (classificação toxicológica); quanto aos alvos de ação (inseticidas, fungicidas, herbicidas, raticidas, acaricidas, etc.); quanto à natureza do composto (orgânicos e inorgânicos) e quanto à classe química (organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, etc.) (Amaral, 2011).

A classificação dos agroquímicos com relação à classe química considera o tipo de princípio ativo presente no produto, como por exemplo: (Amaral, 2011)

- Organoclorados: são compostos à base de carbono, com radicais de cloro;
- Organofosforados: são compostos à base carbono e fósforo;
- Carbamatos: são derivados do ácido carbâmico;
- Piretróides: compostos que se assemelham à piretina.

### 1.3.2. Toxicidade

A classificação toxicológica segue a ANVISA, que classifica os agroquímicos em quatro classes associando uma cor de faixa indicativa no rótulo do produto, que tem como base o grau de toxicidade para o homem, segundo a DL<sub>50</sub>, que é a dose capaz de provocar a morte de pelo menos 50% dos animais estudados (ANVISA, 2015; Silva, 2012).

Classe I – Extremamente Tóxico (cor vermelha):

- As formulações líquidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, igual ou inferior a 20 mg/kg;
- As formulações sólidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, igual ou inferior a 5 mg/kg;

- As formulações líquidas que apresentam DL 50 dérmica, para ratos, igual ou inferior a 40 mg/kg;
- As formulações sólidas que apresentam DL 50 dérmica, para ratos, igual ou inferior a 10 mg/ kg;
- As formulações que provocam opacidade na córnea reversível ou não, dentro de sete dias, ou irritação persistente nas mucosas oculares dos animais testados;
- As formulações que provocam ulceração ou corrosão na pele dos animais testados; os produtos, ainda em fase de desenvolvimento, a serem pesquisados ou experimentados no Brasil;
- As formulações que possuam CL 50 inalatória para ratos, igual ou inferior a 0,2 mg/L de ar por uma hora de exposição.

Classe II- Altamente Tóxico (cor amarelo):

- As formulações líquidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, superiores a 20 mg/kg e até 200 mg/kg, inclusive;
- As formulações sólidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, superiores a 5 mg/kg e até 50 mg/kg, inclusive;
- As formulações líquidas que apresentam DL 50 dérmica para ratos, superior a 40 mg/kg e até 400 mg/kg, inclusive;
- As formulações sólidas que apresentam DL 50 dérmica, para ratos, superior a 10 mg/kg e até 100 mg/kg, inclusive;
- As formulações que não apresentam de modo algum, opacidade na córnea, bem como aquelas que apresentam irritação reversível dentro de sete dias nas mucosas oculares de animais testados;
- As formulações que provocam irritação severa, ou seja, obtenham um escore igual ou superior a cinco segundo o método de Draize e Cols na pele de animais testados;
- As formulações que possuam CL 50 inalatória, para ratos, superior a 0,2 mg/L de ar por uma hora de exposição e até 2 mg/L de ar por uma hora de exposição, inclusive.

Classe III- Medianamente Tóxico (cor azul):

- As formulações líquidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, superior a 200 mg/kg e até 2.000 mg/kg, inclusive;

- As formulações sólidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, superior a 50 mg/kg e até 500 mg/kg, inclusive;
- As formulações líquidas que apresentam DL 50 dérmica, para ratos, superior a 400 mg/kg e até 4.000 mg/kg, inclusive;
- As formulações sólidas que apresentam DL 50 dérmica, para ratos, superior a 100 mg/kg e até 1.000 mg/kg, inclusive;
- As formulações que não apresentam, de modo algum, opacidade na córnea e aquelas que apresentam irritação reversível, dentro de setenta e duas horas nas mucosas oculares dos animais testados;
- As formulações que provocam irritação moderada ou um escore igual ou superior a três e até cinco, segundo o método de Draize e Cols, na pele dos animais testados;
- As formulações que possuem CL 50 inalatória, para ratos, superior a 2 mg/L de ar por uma hora de exposição e até 20 mg/L de ar por uma hora de exposição, inclusive.

Classe IV- Pouco Tóxico (cor verde):

- As formulações líquidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, superior a 2000 mg/kg;
- As formulações sólidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, superior a 500 mg/kg, inclusive;
- As formulações líquidas que apresentam DL 50 dérmica, para ratos, superior a 4000 mg/kg;
- As formulações sólidas que apresentam DL 50 dérmica, para ratos, superior a 1.000 mg/kg;
- As formulações que não apresentam de modo algum, opacidade na córnea e aquelas que apresentam irritação leve, reversível dentro de vinte e quatro horas, nas mucosas oculares dos animais testados;
- As formulações que provocam irritação leve ou um escore inferior a três, segundo o método de Draize e Cols, na pele dos animais testados;
- As formulações que possuem CL 50 inalatória, para ratos, superior a 20 mg/L de ar por hora de exposição.

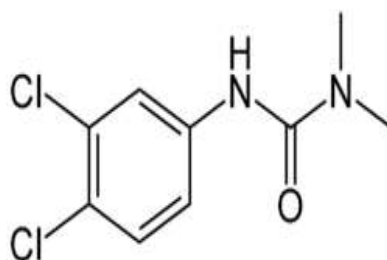
## 1.4. Herbicidas

### 1.4.1. Diuron

O herbicida Diuron [3-(3,4 diclorofenil)-1,1-dimetilureia], pertence ao grupo químico das feniluréias, tem solubilidade em água de  $42,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , densidade de  $1,197 \text{ g.mL}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ , pressão de vapor de  $6,9 \times 10^{-8} \text{ mm Hg}$  a  $25^\circ\text{C}$ , um pKa igual a zero, Kow (coeficiente de partição octanol/água) de 589 (Rodrigues e Almeida *in memoriam*, 2005), é parcialmente polar, não ionizável, apresenta alta adsorção ao solo, podendo contaminar ambientes urbanos e solos em geral e sua persistência no ambiente pode ser de 3 meses a 1 ano. O coeficiente que representa a relação entre a concentração do herbicida sorvido ao solo e a concentração do herbicida encontrada na solução de equilíbrio, é o coeficiente de sorção (Kd) e para o Diuron este é de  $400 \text{ L.Kg}^{-1}$  (Araujo et al., 2012).

O Diuron apresenta alta persistência e adsorção ao solo, podendo contaminar solos agrícolas, ambientes urbanos e organismos do solo. O Diuron apresenta toxicidade relacionada a organismos aquáticos, pois estudos realizados em águas apresentaram efeitos crônicos em peixes e invertebrados, e ainda constataram que a sobrevivência e a reprodução de *Daphnia pulex* foi reduzida significativamente a concentração de  $7,7 \text{ mg.L}^{-1}$  de Diuron em água (Roque e Melo, 2000).

No Brasil, o Diuron, é um dos herbicidas mais recomendados e utilizados no controle de plantas daninhas, e está sendo intensivamente aplicado na cultura de cana-de-açúcar. Para outras culturas este herbicida pode ser utilizado tanto na forma isolada quanto na forma combinada com outros herbicidas. Estudos realizados em municípios da Alemanha, referentes à estação de tratamento de água e efluentes, demonstram que o Diuron representa cerca de 80% do total dos herbicidas encontrados nos efluentes analisados (Roque e Melo, 2000).



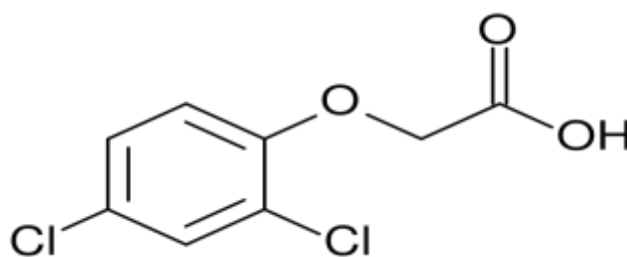
**Figura 4:** Representação estrutural da molécula do herbicida Diuron.

### 1.4.2. Ácido 2,4-diclorofenilacético (2,4-D)

O herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenilacético) é um ácido orgânico que foi introduzido no comércio na década de 1940 e rapidamente passou a ser utilizado em todo o mundo (Vigário e Sabóia-Morais, 2014). O 2,4D pertence à família dos compostos fenólicos, derivado do ácido fenoxiacético. É um herbicida que apresenta seletividade para plantas de folhas estreitas e é utilizado no plantio direto, principalmente associado aos outros herbicidas (Silva et al, 2011).

O 2,4-D é um regulador de crescimento, e sua toxicidade pode ser observada por meio de vários efeitos como epinastia das folhas (curvatura para baixo), interrupção do crescimento e formação de necroses em raízes secundárias. A persistência do 2,4-D no solo é considerada de curto a médio prazo e o período residual quando aplicado em dosagens comerciais não ultrapassa quatro semanas em solos argilosos e clima quente (Silva et al., 2011)

O herbicida 2,4-D apresenta valor de pKa de 2,6, possui solubilidade em água de  $45 \text{ g.L}^{-1}$  e sua dose letal oral ( $DL_{50}$ ) é de  $370 \text{ m./kg}^{-1}$  em coelhos, e via derme é de  $1400 \text{ mg.kg}^{-1}$  em camundongos. O 2,4 D é um produto cancerígeno acarretando danos ao fígado e ao coração, além de atacar o sistema nervoso central, provocando convulsões (Vieira et al., 1999).



**Figura 5:** Representação estrutural da molécula do herbicida 2,4-D.

### 1.4.3. Atrazina

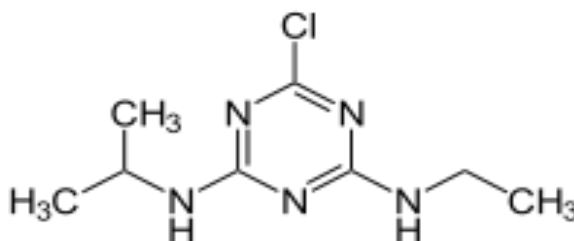
A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina), é um herbicida seletivo utilizado no controle pré e pós emergente de ervas e plantas daninhas de folhas largas (Javaroni et al., 1999).

Alguns herbicidas são potencialmente perigosos e a atrazina está entre os herbicidas que são o motivo da preocupação ambiental. A contaminação da água

potável por atrazina foi associada com defeitos congênitos e hormonais, apesar de ser proibida na União Europeia, a atrazina é a mais utilizada nos Estados Unidos da América (Rivoira et al., 2015).

A atrazina é usada como herbicida nas culturas de algodão, milho, soja, feijão, abacaxi, sorgo, cana-de-açúcar e no preparo de áreas para o plantio. A atrazina apresenta alto potencial de lixiviação, lenta reação de hidrólise, baixa pressão de vapor e moderada solubilidade em água ( $30 \text{ mg.L}^{-1}$ ). A toxicidade da atrazina é bastante alta para os seres vivos e trabalhos sobre a degradação da atrazina mostram que os subprodutos formados são igualmente tóxicos (Santana et al., 2003).

A atrazina possui peso molecular igual a  $215,69 \text{ g.mol}^{-1}$ , é um composto polar e solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila. Apresenta solubilidade  $33 \text{ mol.L}^{-1}$ , pressão de vapor de  $0,04 \text{ mPa}$ , pKa igual a 1,7, ponto de fusão entre  $175\text{-}177 \text{ }^\circ\text{C}$ , densidade igual a  $1,187 \text{ g.cm}^{-3}$ , fraca basicidade e sua hidrólise ácida ou alcalina produz um de seus mais abundantes subprodutos de degradação, a hidroxiatrazina (Javaroni et al., 1999).



**Figura 6:** Representação estrutural da molécula do herbicida atrazina.

### 1.5. Métodos de extração e purificação de amostras

Os agroquímicos possuem diferentes propriedades físico-químicas e são geralmente encontrados em baixas concentrações na água, dificultando sua detecção em análises químicas. Dessa forma, alguns procedimentos devem ser adotados para a realização das análises, como: amostragem, pré-tratamento das amostras e tratamento dos dados (Gonçalves et al., 2013).

Diferentes técnicas cromatográficas podem ser utilizadas para a determinação de agroquímicos em água, em função de sua capacidade de separação, identificação e quantificação de diferentes compostos através dos detectores (Gonçalves et al., 2013).

O preparo da amostra nas análises químicas e biológicas é uma etapa crítica no processo analítico e tem sido um obstáculo a ser transposto para atingir resultados adequados em relação à exatidão, precisão e uma boa detectabilidade (Martins et al.,



2012). O principal objetivo do preparo da amostra é a remoção de potenciais interferentes e a pré-concentração do analito (Merib, 2015).

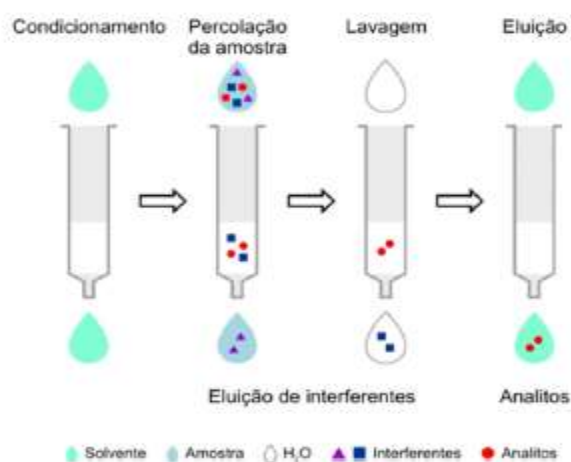
O pré-tratamento da amostra de água para as análises de defensivos agrícolas se faz necessário, haja vista que, diversos interferentes afetam sua identificação e quantificação e o pré-tratamento proporciona o isolamento e a pré-concentração dos analitos (Gonçalves et al., 2013).

### 1.5.1. Extração em fase sólida (SPE)

A extração em fase sólida (SPE) foi introduzida na década de 1970 e passou a ser disponível comercialmente na forma de cartuchos descartáveis. Esta é uma técnica de separação líquido-sólido, usualmente utilizada para isolar analitos presentes em uma matriz complexa (Caldas et al., 2011).

De acordo com Caldas e colaboradores: “ Para o isolamento e pré-concentração de agrotóxicos a amostra aquosa é percolada por um cartucho contendo o sorvente, onde os analitos são retidos para posterior eluição com pequena quantidade de solvente orgânico adequado” (Caldas et al., 2011).

As etapas da SPE são descritas na Figura 7 e se resumem na ativação do sorvente, utilizando um solvente que associa a fase extratora com a amostra. Percolação da amostra/sorção dos analitos, nesta etapa a amostra é percolada no cartucho contendo o sorvente, para a extração do analito. A eliminação dos interferentes (lavagem), utiliza solvente para a remoção de possíveis interferentes. A eluição dos analitos/concentração dos analitos, utiliza solventes adequados nesta etapa, pois o(s) solvente(s) tem que ter interação com esse analito, para a possível eluição (Caldas et al., 2011).



**Figura 7:** Etapas da extração em fase sólida (SPE). Fonte: Caldas et al., 2011.

## 1.6. Métodos de identificação de compostos

### 1.6.1. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida desde seu início, em 1950, até os dias atuais avança tecnologicamente para o desenvolvimento contínuo de novas fases estacionárias (FE) que são capazes de gerar colunas seletivas, eficientes e estáveis química e mecanicamente. A CLAE é a técnica analítica mais desenvolvida, difundida e empregada nos laboratórios de análises nos últimos 40 anos e está direcionando seu desenvolvimento para análises mais rápidas, porém sem comprometimento do desempenho cromatográfico (Maldaner e Jardim, 2009).

A CLAE passou a ser um dos métodos analíticos mais utilizados, por causa da sua boa sensibilidade para as determinações quantitativas, a possibilidade de separar espécies não voláteis e termicamente instáveis, destacando o uso na indústria farmacêutica e nas determinações ambientais (Tonhin et al., 2002).

A combinação de diferentes sistemas de detecção com a cromatografia amplia a possibilidade de separação e identificação de compostos e promove o melhor desempenho da técnica. As principais vantagens do acoplamento da espectrometria de massas com a cromatografia são a alta seletividade, a eficiência de separação e a obtenção de informações de estrutura química e massa molar (Chiaradia et al., 2008).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. Resolução RE Nº 143, de 14 de janeiro de 2011, Diário Oficial da União – Seção 1. Nº 11, 17 de janeiro de 2011, ISSN 1677-7042.

ANVISA, 2015. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home>>. Acesso em 22 de Abril de 2015.

Amaral, A. B. Avaliação de mananciais subterrâneos e superficiais da bacia do córrego sossego considerando uso para abastecimento doméstico e irrigação- contaminação por agrotóxicos. UFES. Vitória-ES. 2011. 178p. Dissertação de mestrado.

Araujo, I.C. L.; Melo, V. F.; Abate,G.; Dolatto, R. G. Sorção de diuron em minerais da fração argila. Quim. Nova, Vol. 35, No. 7, 1312-1317, 2012.

Aquino, S. F.; Brandt, E. M. F.; Chernicharo, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão de literatura. Eng Sanit Ambient, v.18, n.3, 187-204, jul/set 2013.

Belo, M. S. S. P.; Pignati, W.; Dores, E. F. G. C.; Moreira, J. C. Uso de agrotóxicos na produção de soja do Estado do Mato Grosso: um estudo preliminar de riscos ocupacionais e ambientais. *Rev. bras. Saúde ocup.*, São Paulo, 37 (125): 78-88, 2012.

Caldas, S. S.; Gonçalves, F. F.; Primel, E. G.; Prestes, O. D.; Martins, M. L.; Zanella, R. Principais técnicas de preparo de amostra para determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 9, 1604-1617, 2011.

Carmo, R. F.; Bevilacqua, P. D.; Bastos, R. K. X. Vigilância da qualidade da água para consumo humano: abordagem qualitativa da identificação de perigos. *Eng. sanit. ambient.* Vol.13 - Nº 4, 426-434, out/dez 2008.

CETESB, 2014. Apêndice D. Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade. Disponível em: < <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/Ap%C3%AAndice-D-Significado-Ambiental-e-Sanit%C3%A1rio-das-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade.pdf>>. Acesso em: 10 de novembro de 2015.

Clemente, A. R.; Arrieta, E. L. C.; Mesa, G. A. P. Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. *Rev. Ambient. Água* vol. 8 n. 3 Taubaté - Sep. / Dec. 2013.

Chiaradia, M. C.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 3, 623-636, 2008.

CONAMA, 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 357/2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 12 setembro de 2015.

Conceição, F. T.; Sardinha, D. S.; Navarro, G. R. B.; Antunes, M. L. P.; Angelucci, V. A. Composição química das águas pluviais e deposição atmosférica anual na bacia do Alto Sorocaba (SP). *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 4, 610-616, 2011.

Correia, F. V.; Langenbach, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em argissolo vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmido. *R. Bras. Ci. Solo*, 30:183-192, 2006.

Dan, H. A.; Barroso, A. L. L.; Dan, L. G. M.; Finotti, T. R.; Feldkircher, C.; Santos, V. S. Controle de plantas daninhas na cultura do milho por meio de herbicidas aplicados em pré-emergência. e-ISSN 1983-4063 - [www.agro.ufg.br/pat](http://www.agro.ufg.br/pat) - *Pesq. Agropec. Trop.*, Goiânia, v. 40, n. 4, p. 388-393, out./dez. 2010.

Dellamatrice, P. M.; Monteiro, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v.18, n.12, p.1296-1301, 2014.

Gil, M. J.; Soto, A. M.; Usma, J. I.; Gutiérrez, O. D. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*. Vol.7, No.2, Julio-Diciembre de 2012.

Gonçalves, F. F.; Matos, F. S.; Zanella, R. Determinação de resíduos de herbicidas em águas de lavoura de arroz irrigado empregando extração em fase sólida e cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos. *Scientia Chromatographica*; 5(2):89-100, 2013.

IBGE, 2010. Censo demográfico 2010. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2016.

IBGE, 2014. IBGE. Produção agrícola municipal 2014. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2016.

IBGE, 2015. IBGE. Diretoria de pesquisas – DPE – coordenação de população e indicadores sociais – COPIS. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2016.

Javaroni, r. C. A.; Landgraf, M. D.; Rezende, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Quim. Nova*, (1). p. 58-64. 1999.

LEI FEDERAL, 1989. LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989. Disponível em: < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/17802.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm) >. Acesso em: 14 de Julho de 2015.

Maldaner, L.; Jardim, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia líquida de ultra eficiência. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 1, 214-222, 2009.

Martins, M.L.; Primel, E.G.; Caldas, S.S.; Prestes, O.D.; Adaime, M.B.; Zanella, R. Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME): fundamentos e aplicações. *Scientia Chromatographica*. 4(1):35-51, 2012.

Merib, J.; Dias, A.N.; Simão, V.; Carasek, E. Simultaneous Determination of Environmental Contaminants with Different Volatilities in Tap Water Samples Using a New Approach to Single-Drop Microextraction Procedure. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 26, No. 8, 1674-1683, 2015.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011. PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: < [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)>. Acesso em 20 de Abril de 2015.

Monquero, P. A.; Binha, D. P.; Amaral, L. R.; Silva, P. V.; Silva, A. C.; Inacio, E. M. Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo. *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 26, n. 3, p. 685-691, 2008.

Moreira, J. C.; Peres, F.; Simões, A. C.; Pignati, W. A.; Dores, E. C.; Vieira, S. N.; Strussmann, C.; Mott, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado de Mato Grosso. *Ciência & Saúde Coletiva*, 17(6):1557-1568, 2012.

Neto, A. J. S.; Siqueira, M. E. P. B. Análise de praguicidas organofosforados em água por extração em fase sólida (SPE) utilizando discos C18 e cromatografia em fase

gasosa: avaliação da contaminação do reservatório de Furnas (MG-BRASIL). *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 5, 747-750, 2005.

Pinheiro, A.; Silva, M. R.; Kraisch, R. Presença de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajaí, SC. *REGA – Vol. 7, no. 2, p. 17-26, jul./dez. 2010.*

Prates, C. B.; Gebara, S. S.; Ré-Poppi, N. Análise de pesticidas organoclorados em água usando a microextração em fase sólida por headspace com cromatografia gasosa e espectrometria de massas. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 7, 1260-1264, 2011.

RIO VERDE, 2015. Disponível em: < <http://www.rioverde.go.gov.br/> >. Acesso em 19 de Abril de 2015.

Rivoira, L.; Carlo, R. M.; Cavalli, S.; Bruzziniti, M. C. Simple SPE-HPLC determination of some common drugs and herbicides of environmental concern by pulsed amperometry. *Talanta* 131, 205–212, 2015.

Rodrigues, B. N.; Almeida, F. S.(in memoriam). Guia de herbicidas. 5 ed. Londrina-PR: Edição dos autores, 2005, 194 p.

Roque, M. R. A.; Melo, I. S. Isolamento e caracterização de bactérias degradadoras do herbicida diuron. *Scientia Agricola*, v.57, n.4, p.723-728, out./dez. 2000.

Rosa, F. S.; Tonello, K. C.; Valente, R. O. A.; Lourenço, R. W. Estrutura da paisagem, relevo e hidrografia de uma microbacia como suporte a um programa de pagamento por serviços ambientais relacionados á água. *Rev. Ambient. Água*, vol.9, n.3, Taubaté, Jul./Sep 2014.

Santana, H.; Bonancê, C. E.; Takashima, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 6, 807-811, 2003.

Silva, F. M. L.; Cavalieri, S. D.; José, A. R. S.; Ulloa, S. M.; Velini, E. D. Atividade residual de 2,4-D sobre a emergência de soja em solos com texturas distintas. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v.10, n.1, p.29-36, jan./abr. 2011.

Silva, M. A. Otimização de amostradores passivos para a determinação de pesticidas em água utilizando SPE e GC-MS. UFBA. Salvador-BA. 2012. Tese de doutorado.

Souza, L. A.; Cunha, J. P. A. R.; Pavanin, L. A. Eficácia e perda do herbicida 2,4-D amina aplicado com diferentes volumes de calda e pontas de pulverização. *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 29, p. 1149-1156. Número Especial. 2011.

Tonhi, E.; Collins, K. E.; Jardim, I. C. F.; Collins, C. H. Fase estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 4, 616-623, 2002.

Veiga, M. M.; Silva, D. M.; Veiga, L. B. E.; Faria, M. V. C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, 22(11):2391-2399, nov, 2006.

Vieira, E. M.; Prado, A. G. S.; Landgraf, M. D.; Rezende, O. O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. *Quim. Nova*, 22(3). p.305-308. 1999.

Vigário, A. F.; Sabóia-Morais, S. M. T. Effects of the 2,4-D herbicide on gills epithelia and liver of the fish *Poecilia vivípara*. *Pesq. Vet. Bras.* 34(6):523-528, junho 2014.

Xu, C.; Armstrong, D. W. High-performance liquid chromatography with paired ion electrospray ionization (PIESI) tandem mass spectrometry for the highly sensitive determination of acidic pesticides in water. *Analytica Chimica Acta* 792. 1– 9, 2013.

## OBJETIVOS

### Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade da água da bacia do rio Verdinho localizado no município de Rio Verde-Goiás, considerando parâmetros físicos, químicos e microbiológicos e padronizar e validar a metodologia SPE / LC-UV para a identificação da presença de herbicidas utilizados na região do corpo d'água em questão.

### Objetivos Específicos

- Preparar soluções padrões de referência dos herbicidas e caracterizá-las pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência a fim de obter informações que possam ser úteis na análise comparativa;
- Otimizar o método de SPE utilizando como material sorvente microesferas de quitosana para a identificação dos herbicidas 2,4-D, atrazina e diuron utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência;
- Realizar análises físico-químicas e microbiológicas das amostras de água coletadas no rio Verdinho, a fim de avaliar sua qualidade.

## CAPÍTULO I

(Normas de acordo com a Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental)

### **Avaliação da qualidade da água da bacia hidrográfica do rio Verdinho localizado no município de Rio Verde-Goiás**

**Resumo:** A água é uma das substâncias mais importantes, pois além de cobrir 70% da superfície terrestre, ela também é essencial para a sobrevivência dos seres vivos. A água apesar de ser um recurso natural e renovável, pode se tornar escassa, pois a contaminação dos mananciais pode impedir o uso da água doce para o abastecimento humano. A ocorrência de agroquímicos em água nos últimos anos tornou-se grande preocupação em termos ambientais, devido os riscos toxicológicos da água contaminada. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi monitorar a qualidade da água da bacia hidrográfica do rio Verdinho localizado no município de Rio Verde-Goiás durante os meses de janeiro a julho de 2015, considerando 6 pontos ao longo da bacia hidrográfica. Foram avaliados os parâmetros: potencial hidrogeniônico (pH), turbidez (TUR), temperatura (T), oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais dissolvidos (STD), condutividade elétrica (CE), demanda química de oxigênio (DQO), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), fósforo total ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), coliformes totais (CT) e Escherichia coli (E. coli) e todas as análises realizadas seguiram o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (USA). Alguns parâmetros analisados não se apresentaram dentro dos valores permitidos pela legislação e, dessa forma, foi possível concluir que o corpo d'água em questão sofre impactos ambientais principalmente relacionados às atividades



agrícola e pecuária da região. Além disso, se faz necessário o desenvolvimento de estudos direcionados a identificação e quantificação de agroquímicos na água, para definir o grau de impacto que este curso d'água está sofrendo.

**Palavras-chave:** qualidade da água, parâmetros físico-químicos, parâmetros microbiológicos.

### **Water quality assessment in rio Verdinho watershed located in Rio Verde – Goiás municipality**

**Abstract:** Water is one of the most important substances, because besides covering 70% the earth's surface, it is also essential for the living beings survival. The water although being a natural and renewable resource, can become scarce, because the water sources contamination can prevent fresh water use for human consumption. The pesticides occurrence in water in recent years has become a major concern in environmental terms, due to contaminated water toxicological risks. Thereby, this study objective was to monitor the water quality in rio Verdinho watershed located in Rio Verde - Goiás during the months from January to July 2015, at six points along rio Verdinho watershed. The evaluated parameters were: hydrogen potential (pH), turbidity (TUR), temperature (T), dissolved oxygen (DO), total dissolved solids (TDS), electrical conductivity (EC), chemical oxygen demand (COD), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), total phosphorus ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), total coliform (TC) and Escherichia coli (E. coli) and all analysis followed the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (USA). Some analyzed parameters did not come forward within the range permitted by law and, thereby, it was concluded that the waterbody in question suffers environmental impacts mainly related to agricultural and livestock activities in the region. In addition, the direct studies development is necessary to identify and quantify pesticides in water and define the impact degree that this stream is suffering.

**Key words:** Water quality, physico-chemical parameters, microbiological parameters.

## 1. 1. INTRODUÇÃO

O cultivo agrícola consome grande volume de água, apresentando elevada demanda dos recursos hídricos. A água é um recurso natural renovável, entretanto, o mau uso deste recurso, está entre os principais problemas que envolvem o meio ambiente. A falta de planejamento e a utilização mal manejada podem vir a causar problemas sérios de escassez (Rosa et al., 2014).

O aumento da produção agrícola, apesar de necessário, devido ao aumento da demanda por alimentos, acarreta problemas relacionados ao uso excessivo de agroquímicos (Pinheiro et al., 2010), pois muitas culturas demandam elevadas quantidades de agroquímicos. Com isso a qualidade ambiental fica comprometida contribuindo de forma efetiva para a contaminação das águas, tanto superficiais quanto subterrâneas. Esta contaminação ocorre por vários fatores como uso indiscriminado de defensivos agrícolas, falta de informação ou ainda pelo interesse econômico (Prates et al., 2011).

Contaminantes emergentes são substâncias que estão presentes no ambiente e, a sua presença não é considerada significativa em termos de concentração e distribuição e, passam despercebidos. Porém, estes contaminantes estão sendo frequentemente detectados e tem alto potencial de causar impacto ecológico, além de ser um fator de risco para a saúde de seres vivos (Clemente et al., 2013; Gil et al., 2012).

Os contaminantes emergentes em fontes de água tem despertado grande interesse dos pesquisadores, em particular na última década, pois sua presença nas águas tem sido detectada e eles representam risco para a saúde humana e ao meio ambiente. Os herbicidas estão entre os grupos dos contaminantes que ocorrem mais amplamente, devido ao seu uso excessivo (Rivoira et al., 2015).

A ocorrência de agroquímicos em água nos últimos anos tornou-se grande preocupação em termos ambientais, devido os riscos toxicológicos da água contaminada (Xu e Armstrong, 2013).

A contaminação ambiental através dos agroquímicos está relacionada diretamente com as suas propriedades físico-químicas, pois quanto maior sua hidrossolubilidade maior será a facilidade de transporte até os rios, lençóis freáticos e cursos d'água. Dependendo das suas características, após os agroquímicos atingirem o ambiente aquático é possível que ocorra ligação desses produtos ao material particulado em suspensão na água (Dellamatrice e Monteiro, 2014).

Desta forma o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade da água da bacia hidrográfica do rio Verdinho localizado no município de Rio Verde-Goiás, considerando os parâmetros de condutividade elétrica; oxigênio dissolvido; potencial hidrogeniônico; sólidos totais dissolvidos; temperatura; turbidez; demanda química de oxigênio; fósforo total; nitrato; coliformes totais e *Escherichia coli*, em seis pontos ao longo do rio que se encontram próximos a propriedades agrícolas.

## **1. 2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **1. 2.1. Local**

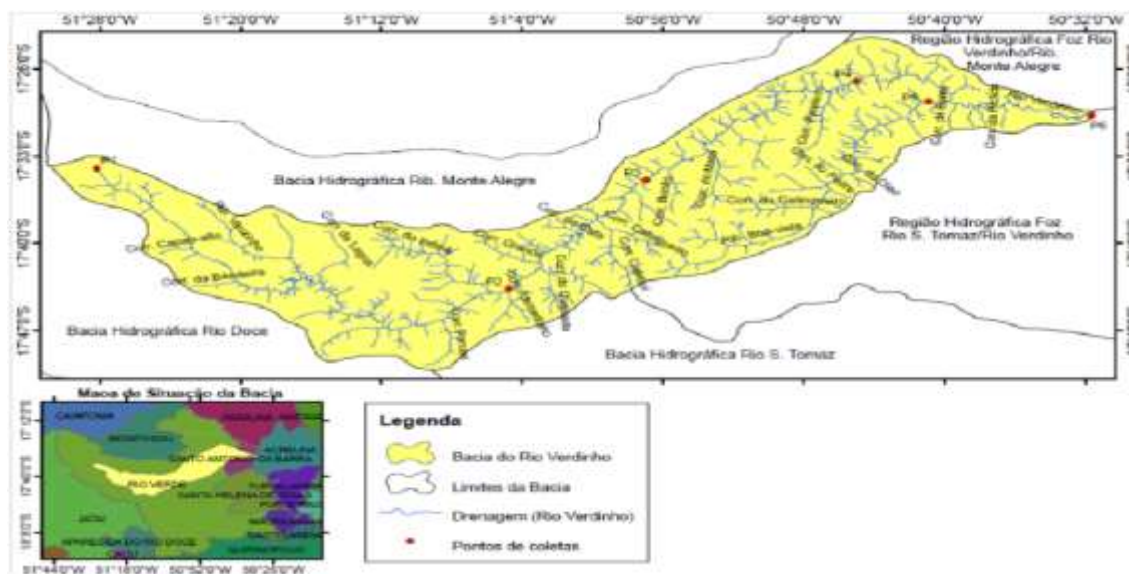
O presente trabalho foi realizado no município de Rio Verde utilizando amostras de água da bacia hidrográfica do rio Verdinho, coletadas em seis pontos ao longo do rio e as análises foram realizadas no laboratório de águas e efluentes do Instituto Federal Goiano-*Campus* Rio Verde (IFGoiano).

### **1. 2.2. Amostragem**

Os pontos de coleta foram selecionados de acordo com a norma brasileira (NBR) 9897/1987 (ABNT, 2015) sobre planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores, tendo as seguintes coordenadas:

- Ponto 1: 51°28'12"W; 17°34'1,2"S (nascente do rio Verdinho próximo a região agrícola)
- Ponto 2: 51°4'48"W; 17°43'37,2"S (ponto próximo a aviários)
- Ponto 3: 50°56'56,4"W; 17°34'55,2"S (próximo a região agrícola)
- Ponto 4: 50°45'3,6"W; 17°27'0"S (próximo a região agrícola)
- Ponto 5: 50°40'55,2"W; 17°28'37,2"S (ponto em afluente do rio Verdinho - córrego da Barra - próximo a região de agricultura e pecuária)
- Ponto 6: 50°31'40,8"W; 17°29'45,6"S (ponto próximo ao afluente do rio Verdinho e próximo a granjas de suínos)

Os pontos de coletas foram georreferenciados com o uso de GPS (Global Position System) e mapeados de acordo com SIEG (Sistema Estadual de Geoinformação de Goiás).



**Figura 1:** Mapa da bacia hidrográfica do rio Verdinho.

As amostras foram coletadas e armazenadas de acordo com a NBR 9898/1987 (ABNT, 2015) que dispõe sobre a preservação e técnicas de amostragem de efluentes e corpos receptores e o Guia de Coleta e Preservação de Amostra da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (GUIA CETESB, 2011).

As coletas e análises foram realizadas no ano de 2015 durante o período de sete meses (janeiro a julho) com periodicidade mensal.

Para a realização das coletas utilizou-se um balde de inox limpo e ambientado com a água do rio. As coletas da água foram realizadas em três localidades, para cada ponto, sendo considerados dois pontos nas margens e um no centro do rio para a obtenção de uma amostra homogênea de cada ponto de coleta.

Para o armazenamento das amostras de água, utilizou-se frascos âmbar de 1 L higienizados e esterilizados em autoclave que foram posteriormente acondicionados em caixa térmica com temperatura aproximadamente de 4°C e transportados ao laboratório para a realização das análises.

### 1. 2.3. Análises

Os parâmetros analisados foram: condutividade elétrica; oxigênio dissolvido; potencial hidrogeniônico; sólidos totais dissolvidos; temperatura; turbidez; demanda química de oxigênio; fósforo total; nitrato; coliformes totais e *Escherichia coli*.

Em campo foram determinados os parâmetros:

- T e OD, utilizando medidor portátil de oxigênio da marca YSI modelo 55;

- CE e STD, foram analisadas através de condutivímetro portátil da empresa HACH, modelo Sension 5.

Em laboratório foram determinados os seguintes parâmetros:

- Turbidez, utilizando um turbidímetro portátil, marca HACH, modelo 2100 P;
- pH, com um pHmetro da empresa POLICONTROL modelo pH150;
- DQO;
- Fósforo total
- Nitrato;
- CT;
- Ec.

Todas as análises foram realizadas seguindo os procedimentos descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (USA), 2014 (APHA, AWWA e WEF, 2014) e considerando-se três repetições para cada parâmetro após a homogeneização das amostras de água coletadas.

As análises realizadas no laboratório utilizaram os seguintes reagentes: reagente 24158-25 para análise da DQO; aplicação do reagente TNTplus 843 para análise de fósforo total e para a análise de nitrato se utilizou o reagente TNTplus 835. Para a realização dessas análises as amostras foram colocadas nos tubos contendo os reagentes e digeridas em Reator Hatch modelo DRB200 e posteriormente analisadas utilizando espectrofotômetro UV Hatch modelo DR 5000.

As análises de condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, potencial hidrogeniônico, sólidos totais dissolvidos, temperatura, turbidez, demanda química de oxigênio, fósforo total e nitrato foram avaliadas estatisticamente utilizando teste de tukey a 5% de probabilidade no programa R.

As análises microbiológicas foram realizadas entre os meses de abril e julho. A metodologia utilizada foi a de petrifilme utilizando o NKS para preparo das placas de petri e permitiu a identificação de coliformes totais e uma classe de termotolerantes, a *Escherichia coli*.

O NKS é um sistema que permite filtrar a amostra passando pela membrana do petrifilme. As placas de petri possuem duas membranas e uma delas contém o meio de cultura ideal para crescimento do micro-organismo a ser identificado. Essa membrana foi umedecida com 2,5 mL de água destilada estéril. E a outra membrana foi colocada no sistema NKS, acoplado a bomba de vácuo, em que foram filtrados 100 mL da

amostra, passando pela membrana, foram sobrepostas as membranas, colocadas na placa de petri e levadas para estufa de circulação forçada de ar regulada a temperatura de 37° C por 24 horas. Após 24 horas foi realizada a contagem das colônias.

### 1. 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A CETESB (CETESB, 2014) define a condutividade elétrica como a capacidade da água em conduzir corrente elétrica e correlaciona este parâmetro com as concentrações iônicas das espécies presentes na água e com a temperatura.

Essa propriedade varia com a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas na água, com a mobilidade dos íons, com a valência dos íons e com as concentrações real e relativa de cada íon (CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2007).

Através do parâmetro da condutividade pode-se ter um indicativo da quantidade de sais presentes na água, que fornece uma medida indireta da concentração de poluentes e é evidência de modificações na composição do corpo d'água (CETESB, 2014).

Apesar da Resolução N° 357 do CONAMA (CONAMA, 2005) não estabelecer limites mínimo e máximo para a condutividade elétrica para as águas doces, locais que sofreram contaminação ambiental apresentam valores de condutividade, geralmente, acima de 100  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (micro Siemens por centímetro). Além disso, a observação de valores altos de condutividade da água pode também indicar características corrosivas da mesma (CETESB, 2014).

A Tabela 1 apresenta os valores de condutividade elétrica obtidos para os pontos analisados ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.

**Tabela 1:** Valores de condutividade elétrica obtidos para seis pontos de coleta ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.

#### Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

Meses	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
<b>Janeiro</b>	7,9bcD	4,5bE	7,2bD	10,7Ec	49,5eA	16,6eB
<b>Fevereiro</b>	5,4eE	4,5bE	7,2bD	12Dc	63,3aA	25,1bB
<b>Março</b>	6,8cdD	5,6abE	7,8abD	75aA	14,4gC	32,4aB
<b>Abril</b>	6,5deD	4,9abE	6,8bD	12,6cdC	57,5cA	22,2cB
<b>Mai</b>	10,2aD	5,8aF	8abE	14,7Bc	60,8bA	25,6bB
<b>Junho</b>	8,4bD	4,9abE	7,7abD	13,6bcC	26,6fA	23,2cB
<b>Julho</b>	8,4bD	5,1abE	8,4Ad	12,9cdC	52,6dA	20,7dB

Letra minúscula para os meses e maiúscula para os pontos

Analisando a Tabela 1 é possível observar que foram obtidos valores de condutividade entre 4,5 e 75  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , sendo que os menores valores de condutividade foram observados no ponto 2 e os maiores valores no ponto 5, afluente do rio Verdinho (Córrego da Barra).

Analisando os valores de condutividade ponto a ponto é possível observar que os resultados não variam significativamente nos meses analisados para a maior parte dos pontos, com exceção do ponto 5 que apresenta grande oscilação dos valores de condutividade dependendo do mês de análise. Neste ponto foi observado o maior valor de condutividade no mês de fevereiro e a oscilação dos resultados encontrados deve estar relacionada ao despejo de dejetos de animais pela proximidade do ponto de coleta com uma fazenda de produção de leite.

Além disso, no ponto 4, é possível observar que no mês de março o resultado da condutividade foi muito elevado, muito superior aos valores obtidos em outros meses. Isto deve estar relacionado ao aumento de matéria orgânica, já que os valores de OD (Tabela 2) e STD (Tabela 4), também se encontram alterados neste ponto no mês em questão. Considerando que a soja das fazendas do entorno tinham sido colhidas e que o mês de março foi o que apresentou o maior índice pluviométrico do período estudado – 300 mm de chuva de acordo com o Instituto Nacional de Meteorologia –(INMET, 2015), a matéria orgânica presente no solo pode ter sido carregada para o rio causando as alterações observadas nas análises. Pelo resultado observado é possível dizer que a contaminação deste local foi pontual e ocorreu apenas no mês de março.

Considerando que os valores de condutividade observados são todos menores que 80  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  os resultados encontrados para a condutividade elétrica no rio Verdinho indicam baixo grau de impacto ambiental, sendo que nos pontos 1 (nascente), 2 e 3 foram encontrados valores de condutividade muito baixos, indicando baixa quantidade de íons e grau de pureza elevado e não indica modificação na composição do corpo d'água estudado.

O parâmetro de oxigênio dissolvido refere-se ao oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ) dissolvido na água. Nos cursos d'água, sua concentração, depende diretamente de vários fatores como temperatura, pressão atmosférica, salinidade, atividade biológica, características hidráulicas (existência de corredeiras, por exemplo), volume, fluxo e vazão da água e, indiretamente, de interferências antrópicas, como lançamento de efluentes nos cursos d'água (CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2007).

Sua dissolução em cursos d'água ocorre através da saturação da água com o O<sub>2</sub> do ar e pelo oxigênio produzido por plantas aquáticas durante a fotossíntese. O OD é indispensável aos seres vivos, incluindo os peixes, que não resistem a concentrações inferiores a 4 mg.L<sup>-1</sup>, além de ser essencial ao desenvolvimento de micro-organismos aeróbios, presentes em águas naturais. A redução da concentração de OD em águas superficiais pode ocorrer com a elevação da temperatura ou quando ocorre eutrofização do corpo hídrico (EMBRAPA, 2011).

Segundo a Resolução N° 357 do CONAMA (CONAMA, 2005), corpos de água doce classe 2, classificação na qual se enquadra o rio Verdinho, não podem apresentar oxigênio dissolvido menor que 5 mg.L<sup>-1</sup>.

A Tabela 2 apresenta os valores de oxigênio dissolvido obtidos para os pontos analisados ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.

**Tabela 2:** Valores de oxigênio dissolvido obtidos para seis pontos de coleta ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.

**Oxigênio Dissolvido (mg.L<sup>-1</sup>)**

Meses	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
<b>Janeiro</b>	3eC	7,5bcdB	7,7bB	8,7aA	7,6cdB	7,3bB
<b>Fevereiro</b>	4,2cdC	7,1dB	7dB	7,6bA	7,1dAB	7,1bAB
<b>Março</b>	4,9abC	7,1dA	7,1cdA	5,2cC	5,2eC	5,9cB
<b>Abril</b>	4,9abD	7,9bcBC	7,5bcdC	8,5aA	7,9bcBC	8,2aAB
<b>Mai</b>	3,7dD	7,4cdB	7,7bcB	8,7aA	7,6cdB	6cC
<b>Junho</b>	4,6bcC	8bB	8,6aA	8,7aA	8,3abAB	8,6aA
<b>Julho</b>	5,4aB	8,6aA	8,8aA	8,8aA	8,5aA	8,6aA

Letra minúscula para os meses e maiúscula para os pontos

Os valores das análises de oxigênio dissolvido para os seis pontos de coleta mostram que apenas no ponto 1 encontram valores abaixo do estipulado pela legislação, que apresenta valor superior ao mínimo estabelecido apenas no mês de julho de 2015. Como já foi dito, o ponto 1 é onde se localiza a nascente do rio e a vazão de água neste ponto é muito baixa, que deve proporcionar menor oxigenação da água neste local.

Nos demais pontos se observou valores maiores que o mínimo estabelecido com os resultados de oxigênio dissolvido variando entre 5,2 e 8,8 mg.L<sup>-1</sup>. O maior valor de oxigênio dissolvido (8,8 mg L<sup>-1</sup>) foi observado no ponto 4 que é o local que possui a maior área superficial para dissolução de oxigênio por apresentar maior largura e maior volume de água do percurso do rio.

Outro parâmetro que foi analisado foi o potencial hidrogeniônico. O pH é uma medida da intensidade do caráter ácido, básico ou neutro de uma solução e é dado em



função da atividade do íon hidrogênio ( $H^+$ ) (CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2007). Este parâmetro é considerado como um dos mais importantes e frequentes em trabalhos de análise e monitoramento da qualidade da água, pois exerce influência direta nos ecossistemas aquáticos atuando diretamente sobre a fisiologia das diferentes espécies ali presentes. Além disso, dependendo das condições de pH encontradas, este pode promover efeitos indiretos sobre a qualidade das águas, como por exemplo, alteração na solubilidade de elementos químicos tóxicos (EMBRAPA, 2011; CETESB, 2014).

Os valores de pH obtidos, para os pontos analisados ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015, são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Potencial Hidrogeniônico (pH) em seis pontos ao longo do rio Verdinho obtidos entre os meses de janeiro e julho de 2015.

pH						
Meses	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
<b>Janeiro</b>	5,5cdC	6,4bB	6,8bA	3,5eD	6,9cA	6,8dA
<b>Fevereiro</b>	4,2eE	5,4dD	6,5cB	6,9cA	5,9dC	6,6dB
<b>Março</b>	5,5cdD	5,9cC	6,1dC	6,6dB	7,4bA	7,4bA
<b>Abril</b>	7,1Ad	8aBC	8,1aBC	8,3aB	7,9aC	8,7aA
<b>Mai</b>	5,7bcE	6,1cD	6,5cC	6,7cdB	7,1cA	7,1cA
<b>Junho</b>	5,9Be	6,5bD	7,0bC	7,5bB	7,9aA	7,4bB
<b>Julho</b>	5,4De	6,0cD	6,5cC	6,9cdB	7,4Ba	7,1cB

Letra minúscula para os meses e maiúscula para os pontos

Em águas naturais são normalmente encontrados valores de pH que variam entre 4 e 9, com a maioria apresentando-se ligeiramente básica, em função de carbonatos e bicarbonatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos solúveis em água (EMBRAPA, 2011). Entretanto, a Resolução N° 357 do CONAMA estabelece que, águas doces de classe 2, devem apresentar valores de pH na faixa de 6 a 9, e por esta faixa ser ideal para o desenvolvimento da vida aquática (CONAMA, 2005).

Os valores de pH observados variaram entre 3,5 e 8,7, sendo que os menores valores foram obtidos no ponto 1 na região da nascente, que deve estar relacionado ao tipo de solo da região da nascente e os maiores valores foram observados no ponto 6.

Diversos fatores naturais afetam os valores de pH em águas superficiais e dentre estes fatores podem ser citados a dissolução de rochas, a absorção de gases atmosféricos, a oxidação da matéria orgânica, a fotossíntese, entre outros. Além disso, fatores antropogênicos como o despejo de esgotos domésticos e industriais e a

contaminação de agroquímicos decorrentes de áreas agrícolas também podem alterar o pH das águas (Lopes e Magalhães Junior, 2010).

Segundo Bueno e colaboradores (2005) alterações na concentração de íons  $H^+$ , em águas superficiais, podem ocorrer pela dissociação do ácido carbônico, que propicia a redução nos valores de pH observado, sendo as principais fontes deste ácido, nos corpos d'água, as águas de chuva, o ar atmosférico e matéria orgânica do solo. (Bueno, 2005).

Pelos resultados das análises de pH pode-se perceber que nos meses de janeiro, fevereiro e março o pH apresentou valores ligeiramente menores, para todos os pontos, quando comparados com o período entre abril e julho. Este fato deve estar relacionado a introdução de gás carbônico na água pela água da chuva, já que este período é caracterizado pelos maiores índices pluviométricos na região. Nos meses considerados da estação seca (abril a julho) o pH aumentou, atingindo o limite mínimo estabelecido pela resolução Conama (CONAMA, 2005) na maior parte dos pontos, com exceção apenas do ponto 1 que apresentou valor dentro da faixa exigida apenas no mês de abril de 2015.

No ponto 4, no mês de janeiro, observou-se o menor valor de pH (3,5) de todos os pontos analisados. Considerando que, nos demais meses, os valores de pH no ponto 4 apresentaram valores entre 6,6 e 8,3, com pequena variação, pode-se constatar, novamente, uma contaminação pontual deste local provavelmente causada por agroquímicos utilizados no plantio da cana-de-açúcar, já que esta cultura predomina nesta área de coleta.

O parâmetro de sólidos totais dissolvidos representa o somatório de todos os constituintes químicos dissolvidos na água e serve como indicador da presença de produtos químicos contaminantes. As principais fontes de contaminação, que podem alterar os valores de STD, são despejos residências e agrícolas, através da lixiviação de contaminantes do solo e fontes pontuais de descargas industriais ou de estações de tratamento de esgoto. Dentre as substâncias dissolvidas pode haver íons orgânicos e inorgânicos (carbonato, bicarbonato, cloreto, sulfato, fosfato, nitrato, cálcio, etc.) que podem ser prejudiciais a vida aquática quando se apresentam em altas concentrações (EMBRAPA, 2011).

Os resultados obtidos para os sólidos totais dissolvidos para os seis pontos de coleta entre os meses de janeiro e julho de 2015 são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Sólidos Totais Dissolvidos obtidos nos seis pontos de coleta ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.

<b>Sólidos Totais Dissolvidos (mg.L<sup>-1</sup>)</b>						
<b>Meses</b>	<b>Ponto 1</b>	<b>Ponto 2</b>	<b>Ponto 3</b>	<b>Ponto 4</b>	<b>Ponto 5</b>	<b>Ponto 6</b>
<b>Janeiro</b>	3,2CD	1,6D	2,9CD	4,6Cc	23,2eA	7,4Db
<b>Fevereiro</b>	1,8D	1,6D	3CD	5,1cC	29,7bA	11,5bcB
<b>Março</b>	2,8D	2,2D	3,2D	35,4aA	6,3fC	14,9aB
<b>Abril</b>	2,6C	1,8C	2,7C	7,9bB	27cdA	10,3cB
<b>Mai</b>	4,4CD	2,3D	3,4D	6,5bcC	28,7bcA	11,7bcB
<b>Junho</b>	3,5D	1,9D	3,1D	6,1bcC	56,6aA	13,3abB
<b>Julho</b>	3D	1,9D	3,5CD	5,7bcC	24,7deA	9,4cdB

Letra minúscula para os meses e maiúscula para os pontos

Pelos resultados apresentados na Tabela 4 é possível observar que foram obtidos valores de sólidos totais dissolvidos entre 1,6 e 56,6 mg.L<sup>-1</sup>, com os menores valores de STD sendo observados no ponto 2 e os maiores valores no ponto 5, que como dito anteriormente, é um afluente do rio verdinho (Córrego da Barra).

Considerando os valores de STD nos pontos 1,2,3,4 e 6, que são os pontos de coleta situados no rio Verdinho, se observa pequena variação dos resultados nos meses analisados.

No ponto 5, observa-se maior variação dos valores de STD, que está em acordo com os resultados obtidos para a condutividade porque este ponto está mais suscetível a contaminações pela proximidade as regiões de agricultura e pecuária.

Já, no ponto 4, observa-se, no mês de março, o maior valor de STD quando comparado aos demais meses. Isto era esperado em função do elevado valor observado para a condutividade neste mês. Conforme foi dito, a colheita da soja das fazendas do entorno foi realizada nesta época, deixando o solo desprotegido e aumenta a possibilidade de lixiviação dos agroquímicos utilizados na agricultura. Como uma das principais fontes do aumento dos valores de STD é o despejo proveniente de áreas agrícolas, a lixiviação de produtos utilizados deve ser a fonte provável desse aumento observado nas análises de sólidos totais dissolvidos. Assim como na análise da condutividade é notável que o único mês impactado foi o mês de março indicando contaminação pontual nesse mês.

O limite máximo estabelecido pelo CONAMA (CONAMA, 2005) para o parâmetro de STD é de 500 mg.L<sup>-1</sup> em águas doces de classe 2. Dessa forma, observando que os resultados variaram de 1,6 a 56,6 mg.L<sup>-1</sup> pode-se constatar que o rio em questão atende a legislação vigente.

A temperatura é uma medida da intensidade de calor e se apresenta como uma variável que pode interferir diretamente em diversos parâmetros físico-químicos que são considerados para a avaliação da qualidade da água.

O regime climático, específico de cada região, influencia diretamente nas temperaturas observadas em águas superficiais. Este parâmetro é afetado pela intensidade de radiação luminosa que atinge a superfície da água e varia consideravelmente em função da profundidade do rio, nas diferentes estações do ano e nos períodos do dia. Fatores como, latitude, altitude e taxa de fluxo também podem alterar a temperatura da água. Sua elevação em um corpo d'água pode ser causada por despejos industriais e usinas termoelétricas (CETESB, 2014).

Sua relevância para o meio aquático ocorre pelas oscilações intensas, nesse parâmetro, afetando os organismos aquáticos que possuem limites de tolerância térmica superior e inferior, temperaturas ótimas para crescimento, temperatura preferida em gradientes térmicos e limitações de temperatura para migração, desova e incubação do ovo (CETESB, 2014).

A legislação (CONAMA, 2005) não estabelece valor ideal para a temperatura da água em corpos superficiais, entretanto, análises de temperatura são fundamentais na avaliação da qualidade das águas, pois afetam parâmetros como OD, STD, CE e pH.

Os resultados de temperatura obtidos entre os meses de janeiro e julho de 2015 para pontos de coleta selecionados são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Temperatura obtida nos pontos de coleta ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.

Temperatura (°C)						
Meses	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
<b>Janeiro</b>	23,5bcC	24,5Ab	25,5aA	25,8aA	25,6aA	25,8aA
<b>Fevereiro</b>	23,3bcC	23,6bC	25,6aA	24,7bB	24,9bB	25,8aA
<b>Março</b>	23,8abD	23,6bD	24,7bC	26,1aA	25,5abB	26,4aA
<b>Abril</b>	24,4aBC	23,1bD	24cC	25,9aA	24,8bB	24,4bBC
<b>Mai</b>	22,9cB	21,6cC	22,9dB	23,8cA	23,6cA	23,8bA
<b>Junho</b>	21,4dA	19,4eB	19,7fB	21,2dA	21,2eA	21dA
<b>Julho</b>	20,8dC	20,3dC	20,8eC	23,8cA	22,9dB	23,1cB

Letra minúscula para os meses e maiúscula para os pontos

Os valores de temperatura variaram entre 19,4 e 26,4 °C nos diferentes pontos analisados. Entretanto, a variação de temperatura é muito baixa quando se compara os diferentes pontos de coleta e sua influência sobre os demais parâmetros será minimizada quando comparados os pontos de coleta entre si.

A turbidez é a redução da transparência de uma amostra aquosa presença de material em suspensão (GUIA CETESB, 2011) e pode ser descrita como a propriedade óptica que faz a luz ser espalhada e absorvida ao invés de transmitida em linha reta através da amostra (EMBRAPA, 2011).

O método utilizado para leitura da turbidez é o método nefelométrico e baseia-se na determinação da intensidade de luz dispersa pela amostra, num ângulo de 90°, em relação à direção da luz incidente, comparada com a intensidade de luz dispersa por uma suspensão padrão (GUIA CETESB, 2011).

A água apresenta turbidez pela presença de materiais em suspensão como: silte, argila, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, compostos solúveis coloridos, plâncton e organismos microscópicos (EMBRAPA, 2011).

A clareza observada em corpos d'água naturais é determinante para a produtividade do mesmo, pois a alta turbidez inibe o desenvolvimento de plantas aquáticas e pode reduzir a reprodução de peixes (CETESB, 2014; EMBRAPA, 2011).

Os resultados das análises de turbidez obtidos entre os meses de janeiro e julho de 2015 são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Valores de Turbidez em unidades nefelométricas de turbidez (UNT) obtidos em seis pontos ao longo do rio Verdinho nos meses de janeiro a julho de 2015.

<b>Turbidez (UNT)</b>						
<b>Meses</b>	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
<b>Janeiro</b>	7,1B	8,7bB	25,6abAB	23,3abAB	37cdA	35,9bcA
<b>Fevereiro</b>	4,0D	8,6bD	21,2abCD	36,9Ac	61,1bB	90,3aA
<b>Março</b>	5,7D	113,3aB	36Ac	40,3aC	153,0aA	105aB
<b>Abril</b>	14,3C	11,6bC	20,7abC	31,3abBC	58,7bcA	45,7bAB
<b>Mai</b>	7,7B	10,7bB	14,7abB	21,6abB	75bA	27,7bcB
<b>Junho</b>	11,5	6b	9,8b	12,9b	27,3d	15,37c
<b>Julho</b>	11,3	8,8b	9,8b	12b	24,3d	15,1c

Letra minúscula para os meses e maiúscula para os pontos

Na nascente do rio (ponto 1) foram observados os menores valores para a turbidez, (valores que variaram entre 4,0 e 153,0 UNT) e os maiores valores foram observados no ponto 5.

Para a maioria dos pontos de coleta se observa os maiores valores de turbidez no mês de março, que apresentou o maior índice pluviométrico do período estudado (INMET, 2015). Este resultado já era esperado pelo fato da erosão das margens dos rios, causada por grandes volumes de chuva, provocar aumento significativo da turbidez.

A Resolução N° 357 do CONAMA (CONAMA, 2005) estabelece, para águas doces de Classe 2, que o parâmetro de turbidez não deve ultrapassar 100 UNT. Considerando este limite, os pontos 2, 5, e 6 no mês de março, não apresentaram valores de turbidez em conformidade com a legislação. Segundo a CETESB (CETESB, 2014) esgotos domésticos e efluentes industriais também provocam elevações na turbidez das águas. Dessa forma, o fato do ponto 2 estar próximo a aviários, o ponto 5 ser próximo a fazendas de pecuária e o ponto 6 estar localizado próximo a granjas de suínos deve ter tido influência direta no aumento da turbidez, pois com o aumento do volume de chuvas, maior quantidade de dejetos deve ter sido escoado para o leito do rio.

A demanda química de oxigênio é um parâmetro utilizado para identificar a presença de matéria orgânica na água. Este parâmetro indica o consumo ou a demanda de oxigênio necessária para estabilizar a matéria orgânica presente na água, sendo definida como a quantidade de oxigênio necessária à oxidação química, utilizando um agente químico (CETESB, 2014; EMBRAPA, 2011).

Valores de DQO são passíveis de observação em amostras que possam ser oxidadas por um agente oxidante forte (dicromato de potássio, por exemplo) em meio ácido e contenham compostos orgânicos e/ou inorgânicos (EMBRAPA, 2011).

A Tabela 7 apresenta os valores obtidos para as análises de DQO para os seis pontos de coleta analisados ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.

**Tabela 7:** Demanda Química de Oxigênio em seis pontos ao longo do rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.

<b>Demanda Química de Oxigênio (mg.L<sup>-1</sup>)</b>						
<b>Meses</b>	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
<b>Janeiro</b>	0,2	0,2b	0,2	0,2ab	0,2c	0,2b
<b>Fevereiro</b>	0,2	0,2b	0,2	0,2ab	0,2c	0,2b
<b>Março</b>	0,2	0,2b	0,2	0,2ab	0,2c	0,2b
<b>Abril</b>	1,3B	13,4aA	2,6B	2,3abB	15,2aA	4,5abB
<b>Mai</b>	0B	0bB	0B	0bB	6,7bA	0bB
<b>Junho</b>	0B	0,1bB	0B	5,3aA	6,4bA	6,2aA
<b>Julho</b>	0B	0,1bB	0B	2,6abAB	7,2bA	3,6abAB

Letra minúscula para os meses e maiúscula para os pontos

Os valores encontrados neste trabalho, para todos os pontos analisados variaram entre 0 e 15,2 mg.L<sup>-1</sup>, demonstrando que a quantidade de matéria orgânica é baixa.

Apesar da resolução CONAMA n°357/2005 não determinar limites para as análises de DQO a Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura

– UNESCO (UNESCO, 1992), propôs critérios que adotam valores de DQO entre 20 e 200 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> como indicadores de contaminação da água por compostos orgânicos e altos valores de DQO estão diretamente relacionados a despejos de origem industrial (CETESB, 2014).

Dessa forma, é possível afirmar que o corpo d'água em questão não foi diretamente impactado por despejos industriais.

Para o crescimento dos organismos aquáticos o fósforo é considerado um nutriente fundamental, sem o qual, a produtividade do corpo d'água se torna limitada. Apesar da presença de fósforo poder ser relativa a processos naturais, como a dissolução de rochas, o carreamento dos solos e a decomposição da matéria orgânica, processos antropogênicos também afetam os valores observados para este parâmetro. Dentre as principais contribuições humanas para o aumento do fósforo na água, pode-se citar o lançamento de fertilizantes, agroquímicos, detergente e esgotos (EMBRAPA, 2011; CETESB, 2014).

Processos de eutrofização podem ser acarretados por despejos de resíduos referentes à drenagem agrícola ou de esgotos que estimulam o crescimento de micro e macro-organismos aquáticos fotossintéticos (EMBRAPA, 2011).

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise de fósforo total na água coletada no rio Verdinho entre os meses de janeiro e julho de 2015.

**Tabela 8:** Fósforo Total obtido em seis pontos de coleta ao longo do rio Verdinho nos meses de janeiro a julho de 2015.

Fósforo Total (mg.L <sup>-1</sup> )						
Meses	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
<b>Janeiro</b>	0,154C	0,157C	0,444aB	0,703aA	0,778Aa	0,884aA
<b>Fevereiro</b>	0,02D	0,046D	0,14bcCD	0,524abAB	0,306bcBC	0,589bA
<b>Março</b>	0,154B	0,167B	0,327abB	0,378bB	0,928aA	0,738abA
<b>Abril</b>	0B	0B	0cB	0,054AB	0,252bcA	0,237cAB
<b>Mai</b>	0B	0B	0cB	0cB	0,410bA	0,155cB
<b>Junho</b>	0,06	0,11	0c	0,059c	0,115c	0,080c
<b>Julho</b>	0A	0A	0cA	0cA	0,237bcA	0,212cA

Letra minúscula para os meses e maiúscula para os pontos

O parâmetro de fósforo total em ambiente relativo a águas continentais moventes (ambiente lótico), pela Resolução N° 357 do CONAMA (CONAMA, 2005), deve ser menor que 0,1 mg.L<sup>-1</sup>.

As análises realizadas para este parâmetro apresentaram resultados com valores entre 0 e 0,928 mg.L<sup>-1</sup> e foi possível observar que a nascente (ponto 1) é o ponto menos

impactado, apresentando valores acima do permitido apenas nos meses de janeiro e março, que tiveram a ocorrência de grandes volumes de chuva.

Considerando os resultados das análises para os meses de janeiro e março observa-se que os valores determinados são superiores ao limite estabelecido pela legislação vigente em todos os pontos analisados. Por ser, a região do entorno do rio estudado essencialmente agrícola, a causa provável, neste caso, deve ser o lançamento de despejos agrícolas, que incluem fertilizantes e agroquímicos.

Os pontos 5 e 6 apresentaram grande variação nos resultados observados e isto pode ter ocorrido tanto pela carreação de fertilizantes e/ou agroquímicos quanto pelo despejo de esgotos clandestinos relacionados as áreas de pecuária.

A quantidade de nitrato, encontrado em águas superficiais, pode apresentar níveis, desde, traços até  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Grande parte do nitrogênio presente nas águas é absorvida por plantas, principalmente, na forma de nitrato. Uma das principais fontes de contaminação de nitrato em águas superficiais e subterrâneas é a lixiviação que ocorre fertilização utilizada na preparação do solo para a agricultura (EMBRAPA, 2011; CETESB, 2014).

A toxicidade do nitrato está relacionada ao seu excesso, que pode causar uma doença chamada metahemoglobinemia infantil, que é letal para crianças, pois reduz o nitrato a nitrito na corrente sanguínea. O nitrito formado compete com o oxigênio livre no organismo e o sangue se torna azul. Devido a isso, se estipulou na portaria 518/04 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2005), que o nitrato deve ser considerado padrão de potabilidade e seu valor máximo permitido em águas potáveis é de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , este também é o valor máximo permitido pela Resolução N° 357 do CONAMA para águas doces de classe 2 (CONAMA, 2005; CETESB 2014).

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise de nitrato na água coletada no rio Verdinho entre os meses de abril e julho de 2015.

**Tabela 9:** Valores de nitrato obtido em seis pontos de coleta ao longo do rio Verdinho nos meses de abril e julho de 2015.

Nitrato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )						
Meses	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
<b>Abril</b>	0*	0* b	0*	0*	0* b	0* b
<b>Mai</b>	0*B	0* bB	0,124B	0,119B	0,450aA	0,081bB
<b>Junho</b>	0,166	0,311 <sup>a</sup>	0,203	0,129	0,269ab	0,356a
<b>Julho</b>	0* B	0* bB	0,103B	0,219AB	0,511aA	0,167abB

Letra minúscula para os meses e maiúscula para os pontos

\* Valores abaixo da gama de medição da técnica.



O valor máximo encontrado para o nitrato, neste trabalho, para todos os pontos analisados, foi de  $0,511\text{mg.L}^{-1}$ , sendo que os maiores valores de nitrato foram encontrados no ponto 5.

O valor de nitrato encontrado para todos os pontos analisados foi muito baixo, inclusive apresentando, vários resultados abaixo do limite de detecção do método de análise. Assim, é possível perceber que entre os meses de abril e julho não houve contaminação relativa ao carreamento de fertilizantes do solo, o que já era previsto, pelo fato deste período ter um volume de chuva muito pequeno, minimizando a contaminação das águas.

Além dos parâmetros físico-químicos, a avaliação de parâmetros biológicos para garantir a qualidade da água é de fundamental importância e essa avaliação é feita principalmente em função de análises que determinam a presença de coliformes totais e termotolerantes. Micro-organismos patogênicos podem indicar a presença de coliformes na água e podem causar danos à saúde.

A definição dos coliformes totais os considera como bacilos gram-negativos, aeróbios ou anaeróbios facultativos, não formadores de esporos, oxidase negativos, capazes de se desenvolver na presença de sais biliares ou agentes tensoativos e que fermentam a lactose com produção de ácido, gás e aldeído, a  $35,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , entre 24 e 48 horas, e que podem apresentar atividade da enzima  $\beta$  - galactosidase. O grupo dos coliformes, em sua grande maioria, é formado por bactérias pertencentes aos gêneros *Escherichia*, *Citrobacter*, *Klebsiella* e *Enterobacter*, embora haja vários outros gêneros e espécies pertencentes ao grupo (FUNASA, 2013).

A bactéria mais estudada, no grupo dos coliformes termotolerantes é a *Escherichia coli*, que é considerada o mais específico indicador de contaminação fecal e de eventual presença de organismos patogênicos. A E. Coli apresenta a característica principal de ser organismo indicador de contaminação de águas naturais pela sua origem fecal inquestionável e sua presença é raramente observada em águas e solos onde não se detecte contaminação fecal (FUNASA, 2013; CETESB, 2014).

A Tabela 10 apresenta os resultados da contagem microbiológica para coliformes totais e a Tabela 11 apresenta os valores de contagem microbiológica para a E. Coli realizadas na água coletada no rio Verdinho entre os meses de abril e julho de 2015.

**Tabela 10:** Contagem microbiológica para coliformes totais (em UFC: Unidades Formadoras de Colônia), realizada entre os meses de abril a julho, na água do rio Verdinho.

<b>Coliforme Totais</b>						
<b>Meses</b>	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
<b>Abril</b>	123	57	99	57	117	20
<b>Mai</b>	34	54	49	26	109	38
<b>Junho</b>	19	118	77	26	120	62
<b>Julho</b>	19	41	63	42	16	7

**Tabela 11:** Contagem microbiológica para *E. coli* (UFC), realizada entre os meses de abril a julho, na água do rio Verdinho.

<b>Escherichia Coli</b>						
<b>Meses</b>	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
<b>Abril</b>	19	12	23	11	16	4
<b>Mai</b>	5	2	5	5	2	1
<b>Junho</b>	37	4	14	8	5	8
<b>Julho</b>	1	2	3	3	2	1

Em todos os pontos analisados foi possível observar a presença de coliformes totais, sendo que no ponto 5 se observou valores elevados em três meses dentro do período analisado, o que denota, mais uma vez, que este ponto é o mais impactado entre os pontos analisados.

Entretanto, o resultado mais relevante, neste caso, está relacionado às análises de *E. Coli*, que foi detectada em todos os meses e em todos os pontos de coleta estudados. Este resultado indica a ocorrência de contaminação fecal que pode ser proveniente de dejetos animais relativos a pecuária e animais silvestres.

Este resultado é muito relevante e alarmante, pois, conforme dito anteriormente, a *E. coli* é indicadora de contaminação fecal e a sua detecção traz alta probabilidade de constatar a presença de organismos patogênicos na água analisada, e ressalta a importância do seu monitoramento.

#### **1. 4. CONCLUSÕES**

Os valores observados nas análises de condutividade elétrica indicam baixo grau de impacto ambiental, sem alterações na composição da água e elevado grau de pureza do corpo d'água estudado. Entretanto foram observadas contaminações pontuais tanto relacionadas ao carreamento de matéria orgânica do solo quanto ao despejo de dejetos de animais.

As análises de oxigênio dissolvido evidenciaram a importância de características físicas como volume, fluxo e vazão da água, já que valores abaixo do mínimo permitido pela legislação vigente foram observados apenas na nascente do rio, onde a vazão de água é muito pequena e os maiores valores foram obtidos no ponto que possui a maior largura e maior volume de água do percurso do rio.

Outro parâmetro que evidenciou a possibilidade de contaminação pontual foi o pH, porém, nesse caso, a causa provável é a lixiviação de agroquímicos utilizados na agricultura. Além disso, a influência climática, pela variação do volume de chuva, também pode ser constatada através das variações nos valores de pH.

A contaminação associada ao uso e a lixiviação de agroquímicos também se relaciona com os valores de STD observados que demonstraram contaminação no mês de março.

A proximidade de alguns pontos de coleta com aviários, fazendas de pecuária e granjas de suínos promoveu influência direta no parâmetro da turbidez, já que uma das principais causas do aumento deste parâmetro é o lançamento de esgotos domésticos. Além disso, o aumento de turbidez, no período de maior índice pluviométrico, se dá pela erosão das margens dos rios.

Devido a ausência de indústrias no entorno do rio estudado, foram observados resultados muito baixos para as análises de DQO, que se apresentam como excelente indicador de contaminação por efluentes de origem industrial e, neste trabalho, apresentou resultados pouco expressivos.

Em toda a bacia hidrográfica do rio Verdinho se observa a presença de áreas agriculturáveis com o desenvolvimento, principalmente, das culturas de milho, soja e cana-de-açúcar e isso possibilita o aumento dos valores de fósforo, na água deste rio, pela carreação de fertilizantes e/ou agroquímicos. Além disso, também existem fazendas com produção pecuária que possibilitam o aumento deste parâmetro.

A contaminação causada por fertilizantes do solo promove aumento significativo no valor das análises de nitrato. Porém, neste trabalho foram encontrados resultados pouco expressivos com relação à este parâmetro, indicando que não houve carreamento de fertilizantes, pela baixa ocorrência de chuva no período estudado.

Considerando as análises microbiológicas, o resultado mais relevante, foi a detecção de *E. Coli* em todos os pontos de coleta ao longo do rio, durante todo o período de análise, o que evidencia a contaminação fecal proveniente de dejetos animais relativos à pecuária e animais silvestres.

Dessa forma, é possível concluir que o corpo d'água em questão sofre impactos ambientais principalmente relacionados às atividades agrícola e pecuária da região e se faz necessário o desenvolvimento de estudos direcionados à identificação e quantificação de agroquímicos na água, para definir o grau de impacto que este curso d'água está sofrendo.

## 1. 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT CATÁLOGO. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT Catálogo Segurança, Qualidade, Padrão e Confiança. Disponível em: <http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=5410>>. Acesso em: 10 de Novembro de 2015.

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (USA). <http://standardmethods.org/>. 22th ed. 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005. 28 p. – (Série E. Legislação em Saúde) ISBN 85-334-0935-4.

Bueno, L. F.; Galbiatti, J. A.; Borges, M. J. Monitoramento de variáveis de qualidade da água do Horto Ouro Verde - Conchal – SP. Engenharia Agrícola, v.25, n.3, p.742-748, 2005.

CETESB, 2014. Apêndice D. Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade. Disponível em:< <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/Ap%C3%AAndice-D-Significado-Ambiental-e-Sanit%C3%A1rio-das-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade.pdf>>. Acesso em: 10 de novembro de 2015.

Clemente, A. R.; Arrieta, E. L. C.; Mesa, G. A. P. Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. Rev. Ambient. Água vol. 8 n. 3 Taubaté - Sep. / Dec. 2013.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Manual Medição *in loco*: Temperatura, pH, Condutividade Elétrica e Oxigênio Dissolvido. Organizado por: Magda Cristina Ferreira Pinto. Versão maio 2007.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 357/2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 06 setembro de 2013.

Dellamatrice, P.M.; Monteiro, R.T.R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. v.18, n.12, p.1296–1301, 2014.

EMBRAPA. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água [recurso eletrônico] / Lucilia Maria Parron; Daphne Heloisa de Freitas Muniz; Claudia Mara Pereira. Dados eletrônicos. Colombo: Embrapa Florestas, 2011. (Documentos/Embrapa Florestas, ISSN 1980-3958; 219).

FUNASA. Fundação Nacional da Saúde. Manual Prático de Análise de Água. 4 ed. Brasília, 2013. 150p.

Gil, M. J.; Soto, A. M.; Usma, J. I.; Gutiérrez, O. D. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. Producción + Limpia. Vol.7, No.2, Julio-Diciembre de 2012.

Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. -- São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

INMET. Instituto Nacional de meteorologia. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/>>. Acesso em: 4 de fevereiro de 2016.

Lopes, F. W. A.; Magalhães Jr, A. P. Influência das condições naturais de pH sobre o índice de qualidade das águas (IQA) na bacia do Ribeirão de Carrancas. Geografias. Revista Brasileira de Recursos Hídricos (RBRH): análise dos estudos recentes sobre recursos hídricos e suas conexões com a geografia física. Belo Horizonte 06(2) 134-147, Julho-dezembro de 2010.

Pinheiro, A.; Silva, M. R.; Kraisch, R. Presença de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajaí, SC. REGA – Vol. 7, no. 2, p. 17-26, jul./dez. 2010.

Prates, C.B.; Gebara, S.S.; Ré-Poppi, N. Análise de pesticidas organoclorados em água usando a microextração em fase sólida por headspace com cromatografia gasosa e espectrometria de massas. Quim. Nova, Vol. 34, No. 7, 1260-1264, 2011.

Rivoira, L.; Carlo, R.M.; Cavalli, S.; Bruzziniti, M.C. Simple SPE-HPLC determination of some common drugs and herbicides of environmental concern by pulsed amperometry. Talanta 131 (2015) 205–212.

Rosa, F.S.; Tonello, K.C.; Valente, R.O.A.; Lourenço, R.W. Estrutura da paisagem, relevo e hidrografia de uma microbacia como suporte a um programa de pagamento por serviços ambientais relacionados á água. Rev. Ambient. Água, vol.9, n.3, Taubaté, Jul./Sep 2014.

UNESCO. Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura. Relatório Global UNESCO. STATISTICAL YEARBOOK / ANNUAIRE STATISTIQUE / ANUARIO ESTADISTICO 1992. Paris, UNESCO, 1992. (various pagination.) (Trilingual: E/F/S.).

Xu, C.; Armstrong, D.W. High-performance liquid chromatography with paired ion electrospray ionization (PIESI) tandem mass spectrometry for the highly sensitive determination of acidic pesticides in water. Analytica Chimica Acta 792, 1– 9, 2013.

## CAPITULO II

(Normas de acordo com a revista Scientia Chromatographica)

### **Padronização e validação analítica do método SPE/LC-UV para análise de herbicidas em amostras de águas**

**Resumo:** O uso intensivo de agroquímicos gera problemas relacionados, principalmente, a contaminação do solo e das águas. As contaminações decorrentes do uso de agroquímicos ocorrem principalmente por processos de lixiviação, escoamento e drenagem dos defensivos agrícolas, que irão atingir as correntes de água e seus mananciais. Dessa forma, se faz necessário o controle de níveis de agroquímicos em águas superficiais e subterrâneas. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a validação do método SPE/LC-UV para a determinação dos herbicidas 2,4-D, atrazina e diuron em água. O método empregado para o preparo da amostra foi a extração em fase sólida (SPE) utilizando como sorvente microesferas de quitosana, a identificação dos herbicidas foi realizada através da cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis. Foram otimizados os parâmetros de fluxo de percolação da amostra, quantidade de sorvente e volume da amostra. O método foi validado avaliando a curva analítica e sua linearidade. Os resultados da padronização e validação do método analítico apresentaram excelente linearidade com o valor de  $r^2$  superior a 0,9 para todos os herbicidas analisados. Portanto, o método SPE/LC-UV

possibilitou a extração, concentração e a identificação dos herbicidas 2,4-D, atrazina e diuron.

**Palavras-chave:** Herbicidas, preparo de amostra, SPE/LC-UV.

### **Analytical SPE / LC-UV method standardization and validation to herbicides analysis in water samples**

**Abstract:** The intensive pesticides use creates problems related mainly to soil and water contamination. Contamination resulting from the pesticides use occurs mainly by pesticides leaching, runoff and drainage processes, which will arrive the water streams and their watersheds. Thereby, it is necessary to control the pesticides levels in surface and groundwater. Therefore, this study aimed to development and validation the method SPE / LC-UV to determine 2,4-D, atrazine and diuron herbicides in water. The sample preparation method used was solid phase extraction (SPE) using as sorbent chitosan microspheres, the herbicides identification was performed by high performance liquid chromatography with UV-Vis detector. The parameters sample percolation flow; sorbent amount and sample volume were optimized. The method was validated by evaluating the calibration curve and linearity. The analytical method standardization and validation results showed excellent linearity with  $r^2$  value higher than 0.9 for all analyzed herbicides. Thus, the SPE / LC-UV method allowed the 2,4-D, atrazine and diuron herbicides extraction, concentration and identification.

**Key words:** Herbicides, sample preparation, SPE / LC-UV.

## **2.1. INTRODUÇÃO**

O uso intensivo de agroquímicos na agricultura pode gerar resíduos potencialmente tóxicos ao ambiente. Estes resíduos podem atingir o solo, a água, o ar e também contaminar os alimentos. A exposição de seres humanos a estas substâncias, seja pelo consumo de alimentos ou pela água, podem estar relacionados ao crescente aumento da incidência de câncer, já que muitos desses compostos são classificados como potencialmente cancerígenos<sup>[1]</sup>.

Os agroquímicos podem contaminar os sistemas aquáticos de várias formas, incluindo a lixiviação do solo e escoamento superficial e estes poluentes podem chegar facilmente a população humana, em virtude do tratamento de água convencional ser incapaz de eliminá-los<sup>[2]</sup>.

Geralmente, os agroquímicos encontram-se em concentrações baixas em ambientes naturais, entretanto, mesmo em níveis baixos, apresentam potencial toxicológico danoso aos seres vivos, principalmente por muitos destes serem considerados bioacumulativos<sup>[1]</sup>.

Por estas razões o controle de níveis dessas substâncias em águas superficiais e subterrâneas se faz necessário<sup>[3]</sup>. Desta forma, o monitoramento de agroquímicos em água potável tem estimulado o desenvolvimento de métodos analíticos para análise de multirresíduos destes compostos com baixa concentração e alta sensibilidade, precisão e exatidão<sup>[1]</sup>.

Os herbicidas, devido ao seu uso intensivo, são apontados como o grupo entre agroquímicos, mais frequentemente detectados em estudos de qualidade de água<sup>[4]</sup>.

Estudos relacionados com toxicologia ambiental mostram que os agroquímicos não são totalmente seletivos, e quando aplicados em grandes quantidades, somente uma pequena porção do pesticida alcança o alvo. Os agroquímicos que ficam disponíveis no ambiente afetam espécies não alvo e podem ter vários efeitos sobre animais selvagens, microrganismos, insetos e organismos aquáticos, podendo atingir os seres humanos através da cadeia alimentar pela acumulação de substâncias tóxicas nos alimentos<sup>[5]</sup>.

A cromatografia líquida é mais frequentemente utilizada nas análises de agroquímicos quando comparada com a cromatografia gasosa (CG), pois, para a determinação de alguns agroquímicos, a CG não é apropriada, pela instabilidade térmica de alguns desses compostos. A técnica LC/MS nos últimos anos tornou-se uma técnica analítica fundamental nas análises de contaminantes<sup>[6]</sup>.

A SPE (Extração em Fase Sólida) é uma técnica de separação líquido-sólido usualmente aplicada com o objetivo de isolar analitos presente em uma matriz complexa. Os processos de isolamento e a pré-concentração de agroquímicos consistem na percolação da amostra de água em um cartucho contendo o sorvente, onde os analitos são retidos para posterior eluição com pequena porção de solvente orgânico<sup>[6]</sup>.

Técnicas de extração em fase sólida têm sido amplamente utilizadas nas análises de resíduos de agroquímicos em águas e quando estabelecidos e otimizados os parâmetros de preparo da amostra, a SPE apresenta desempenho satisfatório e



excelentes taxas de recuperação, além de permitir a possível eliminação de interferentes e a pré-concentração dos analitos. Para a determinação de agroquímicos, estão se destacando o desenvolvimento de novas técnicas de preparo de amostra que apresentam uso de menor volume de solventes orgânicos, rapidez na execução do método, simplicidade e altos fatores de recuperação<sup>[6]</sup>.

Para o isolamento e pré-concentração dos agroquímicos em água, o uso de solventes hidrofóbicos são mais empregados, tais como, C18 e estireno divinilbenzeno, pois essas fases podem distinguir analito e interferentes e isolar o analito, além de remover compostos interferentes na matriz antes das análises cromatográficas<sup>[6]</sup>.

O objetivo deste trabalho foi otimizar a técnica SPE utilizando como fonte extratora (sorvente) microesferas de quitosana para identificação e quantificação dos herbicidas 2,4-D, atrazina e diuron em água.

## **2.2. EXPERIMENTAL**

### **2.2.1. Padrões e reagentes**

Foram utilizados os padrões analíticos dos herbicidas atrazina, diuron, e 2,4-D com 93, 99, e 99% de pureza respectivamente, obtidos da empresa Sigma Aldrich.

Os solventes utilizados foram acetonitrila e metanol grau HPLC da empresa J. T. Baker, e água Milli-Q ultrapura tipo 1 da Merck Millipore.

O sorvente avaliado na SPE foram microesferas de quitosana que foram preparadas em um sistema “spray drying” por gotejamento de solução ácida de quitosana em solução de NaOH. As microesferas foram obtidas no laboratório QUIMERA team, localizado no Instituto Federal Goiano *Campus* Rio Verde-Goiás.

### **2.2.2. Preparo das soluções padrões**

Soluções estoque dos herbicidas, com concentração de 1000 mg.L<sup>-1</sup>, foram preparadas em acetonitrila e armazenadas a temperatura de - 4°C. As demais soluções foram preparadas através da diluição da solução estoque.

### **2.2.3. Instrumentação e análise cromatográfica**

O sistema de cromatografia utilizado foi um cromatógrafo a líquido da Universidade Federal de Goiás, modelo 1220 infinity LC System da empresa Agilent equipado com detector UV-Vis, o sistema de aquisição dos resultados é o EasyChrom, a

coluna analítica utilizada foi uma Eclipse C18 (150 mm x 4,6 µm, 5 µm) Agilent, EUA.

A fase móvel consistiu de um gradiente de acetonitrila: água, iniciou-se com 80:20 v/v e um fluxo de 1,4 mL.min<sup>-1</sup>, após 5 minutos 60:40 v/v fluxo de 2,0 mL.min<sup>-1</sup>, após 10 minutos 50:50 v/v mantendo o fluxo de 2,0 mL.min<sup>-1</sup> até o término da análise.

O volume de injeção foi de 20 µL e a detecção foi realizada em 320 nm.

#### **2.2.4. Preparo da amostra por SPE**

Para as análises SPE, cartuchos com capacidade de 6 mL, sem fase obtidos pela SUPELCO, foram recheados com microesferas de quitosana, previamente sintetizadas. A eluição foi controlada com o uso de manifold (SUPELCO, EUA) impulsionado por bomba de vácuo (FISATOM, modelo 820).

No processo SPE foram realizadas as seguintes etapas:

- 1- Condicionamento da fase;
- 2- Percolação da amostra;
- 3- Eluição.

O condicionamento da fase extratora foi realizado com 5 mL de acetonitrila, 5 mL de metanol seguido de e 5 mL de água Milli-Q respectivamente.

As amostras de água enriquecidas com os herbicidas foram percoladas no cartucho, após a percolação, a eluição do analito foi feita com 5 mL de metanol e 5 mL de acetonitrila.

#### **2.2.5. Otimização**

O procedimento de extração foi otimizado nos seguintes parâmetros: quantidade de fase extratora, fluxo da percolação da amostra, volume da amostra.

Foram testadas as quantidades de fase extratora de quitosana de 0,1g, 0,2g e 0,3g.

A percolação da amostra foi testada com a vazão: rápida (fluxo rápido) cerca de 10 mL em 33,30 segundos, média (fluxo médio) cerca de 10 mL em 1 minuto e 25 segundos e lenta (fluxo lento) cerca de 10 mL em 3 minutos.

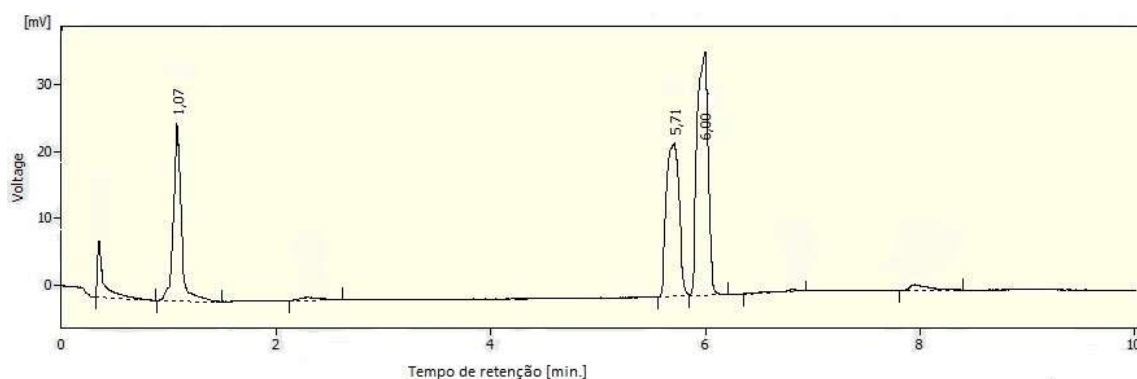
O volume da amostra otimizado foi de 100, 200, 300, 400 e 500 mL.

O método foi padronizado utilizando amostras de águas enriquecidas com os herbicidas nas concentrações do limite de quantificação de 0,01; 1; 5; 10 e/ou 15 mg.L<sup>-1</sup>.

## 2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1. Análise cromatográfica

O cromatograma da Figura 1 apresenta a mistura das soluções padrão dos herbicidas 2,4-D, atrazina e diuron na concentração de 1 mg.L<sup>-1</sup>.



**Figura 1:** Cromatograma de uma solução analítica contendo 1 mg.L<sup>-1</sup> dos herbicidas 2,4-D, atrazina e diuron, obtidos em 320 nm.

É possível observar pelo cromatograma da mistura dos herbicidas que as condições cromatográficas utilizadas na análise proporcionaram boa separação dos componentes da mistura com a visualização dos picos relativos a cada um dos herbicidas em diferentes tempos de retenção. No tempo de retenção de 1,07 minutos se observa o pico correspondente ao composto 2,4-D, em 5,71 minutos tem-se o pico da atrazina e o diuron apresentou tempo de retenção de 6,00 min.

Assim sendo, as condições cromatográficas otimizadas, foram satisfatórias para a eluição e separação dos compostos alvos com resolução e tempos de retenção adequados.

### 2.3.2. Padronização do método SPE para análise de herbicida em água

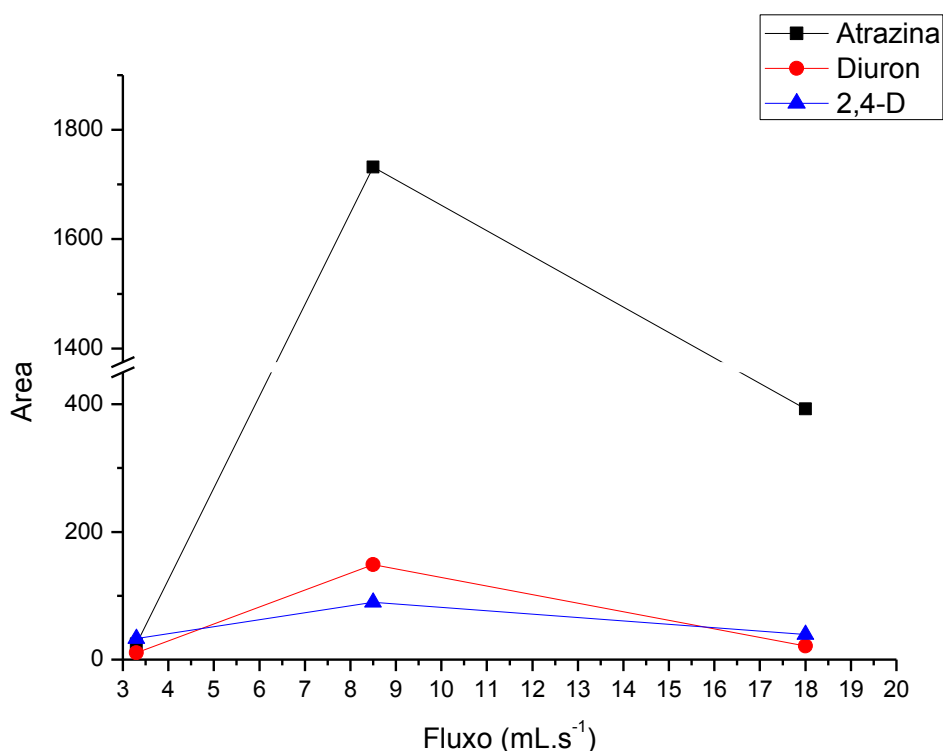
Foram otimizadas as seguintes variáveis da SPE: fluxo, quantidade de fase e volume da amostra.

A finalidade da extração dos analitos é a pré-concentração destes e a redução de interferentes da matriz que possam vir a prejudicar a análise, os analitos são retidos no

sorvente durante a passagem de grande quantidade da amostra e os interferentes eluídos<sup>[6]</sup>.

A velocidade da passagem da amostra no cartucho é um fator importante, e pode ser monitorada controlando a força do vácuo no sistema manifold. Desta forma, três velocidades foram avaliadas: alta, média e baixa.

Avaliou-se a eficiência do processo SPE para a mistura dos herbicidas em diferentes tempos ( $3,3 \text{ mL s}^{-1}$ ;  $8,5 \text{ mL s}^{-1}$ ;  $18 \text{ mL s}^{-1}$ ) e os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.



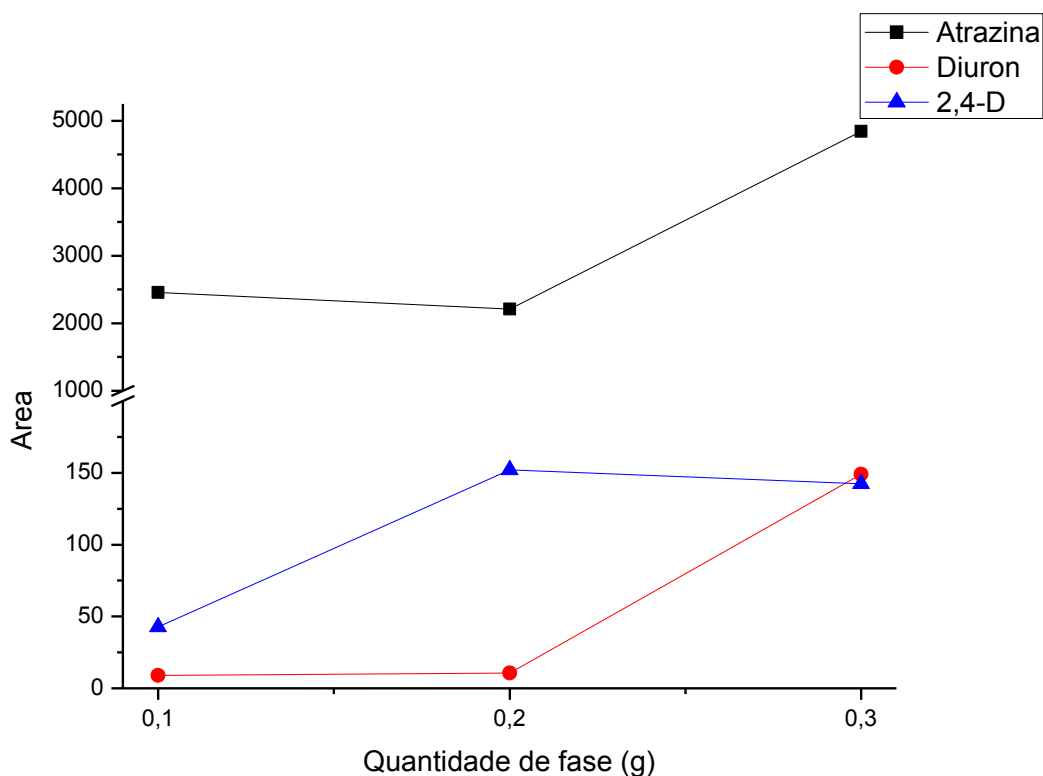
**Figura 2:** Otimização dos tempos de extração para os herbicidas 2,4-D, atrazina e diuron. Fluxo 1 ( $3,3 \text{ mL.s}^{-1}$ ), fluxo 2 ( $8,5 \text{ mL.s}^{-1}$ ), fluxo 3 ( $18 \text{ mL.s}^{-1}$ ).

As amostras de água utilizadas para a otimização do fluxo de percolação foram enriquecidas com os herbicidas na concentração de  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$  em volume final de solução de 500 mL.

Analisando os resultados apresentados na Figura 2 fica evidente que o fluxo médio ( $8,5 \text{ mL.s}^{-1}$ ) apresentou maior eficiência de extração SPE com a obtenção de maiores valores de área, calculados pelos cromatogramas dos herbicidas, quando comparados com o fluxo lento ( $3,3 \text{ mL.s}^{-1}$ ) e o fluxo rápido ( $18 \text{ mL.s}^{-1}$ ).

Dessa forma, o fluxo médio se estabeleceu como o mais eficiente entre os tempos de extração e foi utilizado nas extrações seguintes.

A quantidade de fase foi outro parâmetro avaliado e os resultados obtidos se encontram na Figura 3.



**Figura 3:** Otimização da quantidade de fase extratora utilizando quitosana, nas quantidades de 0,1; 0,2 e 0,3 g.

Assim como na otimização do fluxo as amostras de água utilizadas na determinação da quantidade de fase foram enriquecidas com os herbicidas ( $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e o volume de solução foi de 500 mL.

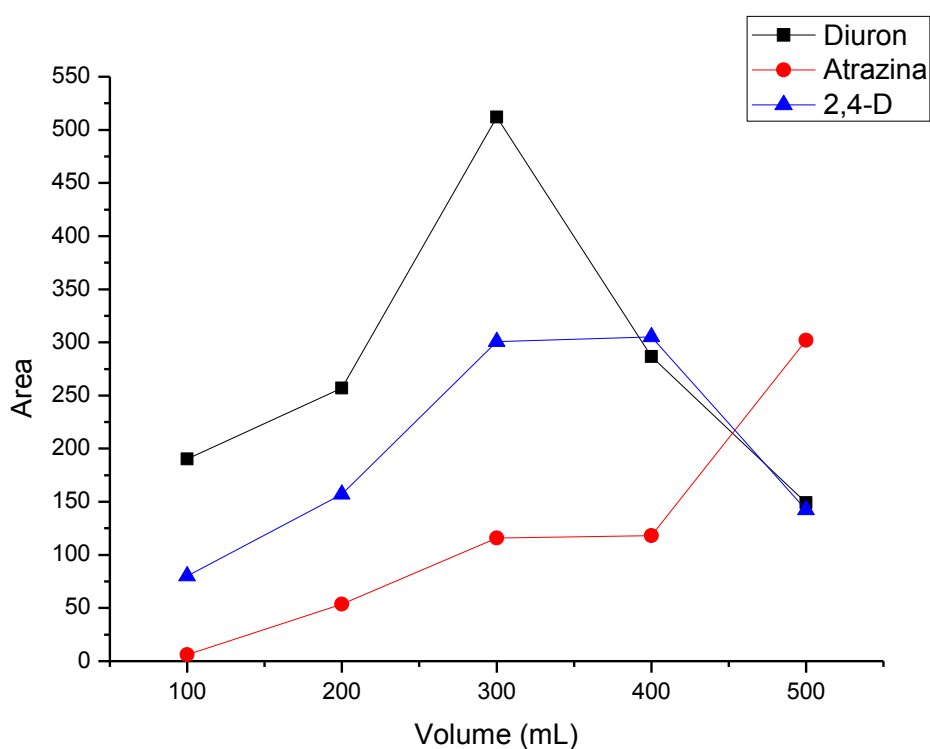
Pelas áreas apresentadas na Figura 3 é possível perceber que quantidade de fase de 0,3 g (3) promoveu melhor retenção dos herbicidas diuron e atrazina. Já o herbicida 2,4-D foi mais adsorvido com a quantidade de fase 2 (0,2 g), entretanto a redução da área na quantidade de fase 3 foi mínima e não apresentou variação significativa comparada a fase 2. Dessa forma, a otimização da quantidade de fase levou a utilização de 0,3 g de microesferas de quitosana na SPE.

Não foram avaliadas maiores quantidades de fase extratora para a SPE pelo fato que grandes quantidades de material sorvente podem prejudicar a eluição da amostra.

A escolha do sorvente de extração e do solvente de eluição são dois parâmetros muito importantes e devem ser levadas em consideração as características químicas e

físico-químicas dos sorventes e dos analitos. Além disso, essa escolha deve estar diretamente relacionada com a polaridade do agroquímico e o sorvente utilizado na SPE<sup>[6]</sup>.

O terceiro parâmetro otimizado foi o volume de amostra e os resultados são mostrados na Figura 4, que apresenta os valores de área dos herbicidas em relação ao volume utilizado na SPE.



**Figura 4:** Otimização do volume da amostra nas quantidades de 100, 200, 300, 400 e 500 mL. Amostras de água enriquecidas com herbicidas na concentração de 0,01 mg.L<sup>-1</sup>.

Para o diuron, o volume de 300 mL apresentou maior eficiência de extração e o aumento do volume para 400 e 500 mL promoveu a redução significativa nos rendimento da concentração.

O volume de amostra na SPE está relacionado com a hidrofobicidade do analito e a massa do sorvente utilizado e analitos com baixa hidrofobicidade são pouco retidos pelo sorvente<sup>[7]</sup>.

Assim, os resultados observados para o diuron são justificados de acordo com o coeficiente de partição octanol/água, pois o Kow do diuron é de 589, e este se apresenta como o composto mais hidrofóbico dentre os herbicidas avaliados<sup>[8][9]</sup>.

Para o 2,4-D, com o aumento do volume de 100 a 300 mL se observou uma correlação linear para a quantidade de agroquímico extraído. Entre os volumes de 300 e 400 mL não houve diferença significativa, porém ao utilizar 500 mL de água foi constatada uma acentuada redução no analito retido pelo sorvente.

Já a atrazina apresentou aumento proporcional ao aumento do volume de amostra, sendo sua extração SPE favorecida no volume de 500 mL.

Entretanto, como o objetivo deste trabalho é a análise multiressíduos o volume de 300 mL foi selecionado para as análises seguintes e embora não contemple a melhor situação para todos os compostos, neste volume se obteve sensibilidade analítica adequada para todos os agroquímicos avaliados, com precisão e exatidão.

### 2.3.3. Linearidade do método

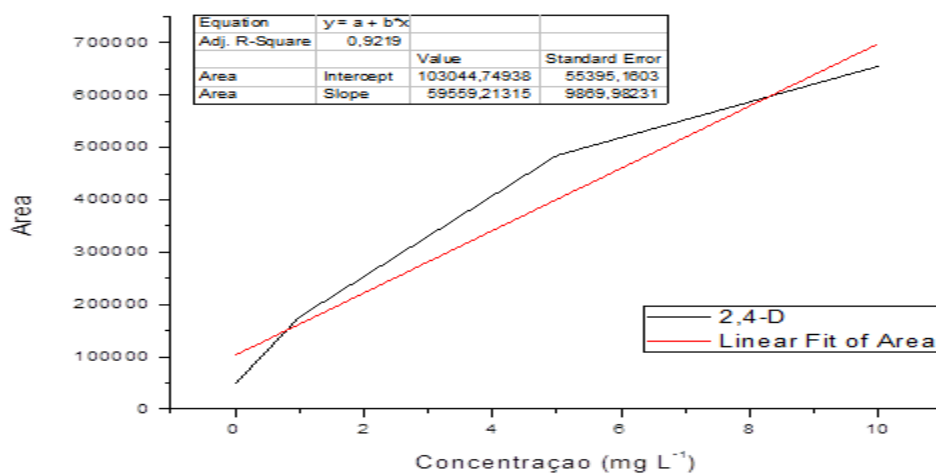
A linearidade do método foi determinada através da curva analítica, utilizando amostras de águas enriquecidas com o herbicida 2,4-D e diuron nas concentrações de 0,01; 1; 5 e 10 mg L<sup>-1</sup> e a atrazina nas concentrações de 0,01; 1; 5 e 15 mg L<sup>-1</sup>.

De acordo com os valores da curva analítica, os coeficientes de correlação apresentam linearidade adequada, com r<sup>2</sup> superior a 0,9 e o coeficiente de variação para todos os pontos analisados foi menor que 15 % conforme mostra a Tabela 1. Os C.V.s apresentados na Tabela 1 foram obtidos para as concentrações de: 0,01 mg.L<sup>-1</sup> de 2,4-D, 15 mg.L<sup>-1</sup> de atrazina e 10 mg.L<sup>-1</sup> de diuron.

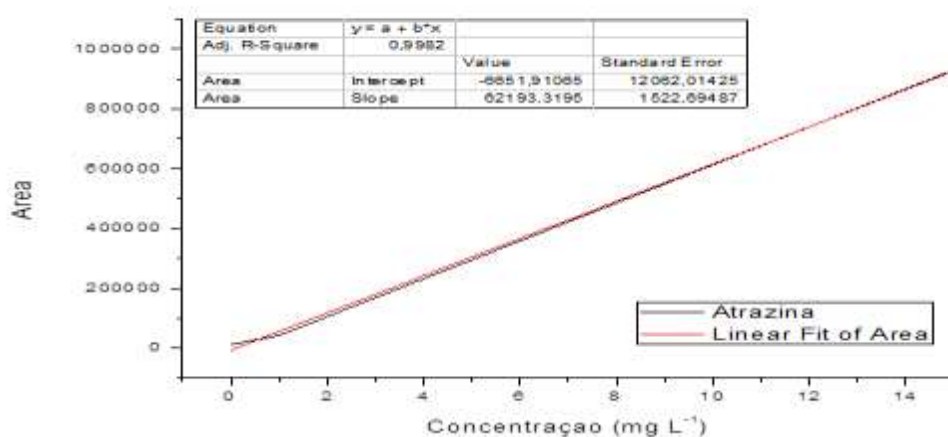
**Tabela 1:** Linearidade e coeficiente de variação (C.V.) das amostras de água enriquecida com os herbicidas. Concentrações utilizadas: 0,01 mg.L<sup>-1</sup> de 2,4-D, 15 mg.L<sup>-1</sup> de atrazina e 10 mg.L<sup>-1</sup> de diuron).

Herbicida	Regressão Linear	r <sup>2</sup>	C.V. (%)
<b>2,4-D</b>	$y = 55395,1603 x + 103044,74938$	0,9219	3,06
<b>Atrazina</b>	$y = 12062,01425 x + (-6651,91065)$	0,9982	1,72
<b>Diuron</b>	$y = 12839,97761 x + 35069,74909$	0,9921	4,36

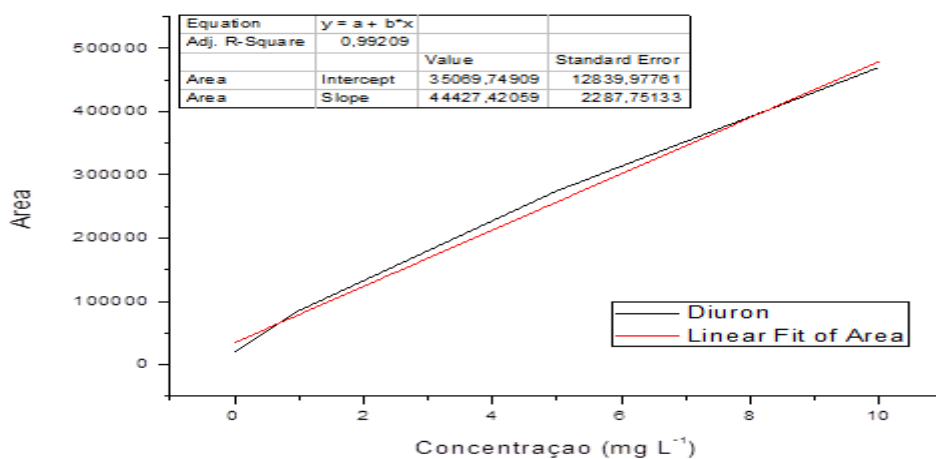
A curva de calibração para obter a linearidade e os valores de r<sup>2</sup> são demonstradas nas Figuras 5 (2,4-D), 6 (atrazina) e 7 (diuron).



**Figura 5:** Curva de calibração de amostras de água enriquecida com o herbicida 2,4-D nas concentrações de 0,01; 1; 5 e 10 mg.L<sup>-1</sup>.



**Figura 6:** Curva de calibração de amostras de água enriquecida com o herbicida atrazina nas concentrações de 0,01; 1; 5 e 15 mg.L<sup>-1</sup>.



**Figura 7:** Curva de calibração de amostras de água enriquecida com o herbicida diuron nas concentrações de 0,01; 1; 5 e 10 mg.L<sup>-1</sup>.



No ano de 2003, Marchesan e colaboradores analisaram algumas amostras de água do rio Vacacaí no estado do Rio Grande do Sul, utilizando a SPE para o preparo da amostra e a cromatografia líquida para determinação de agroquímicos. Os autores detectaram a presença de resíduos de agroquímicos em 66,7% do total das amostras, sendo que o 2,4-D foi um dos herbicidas mais encontrado<sup>[10]</sup>.

Moreira e colaboradores analisaram amostras de água superficial, poços, poços artesianos (potável) e de água da chuva, nos municípios de Lucas do Rio Verde-MT e Campo Verde-MT, no período entre 2007 e 2009. Neste trabalho, os autores utilizaram a SPE no preparo da amostra e a presença da atrazina foi detectada em todos os tipos de amostras analisadas, porém as amostras de chuva das duas cidades demonstraram maior porcentagem de amostras com a presença de atrazina<sup>[11]</sup>.

Gatidou e colaboradores conseguiram detectar o diuron em amostras de água do mar, utilizando a SPE como preparo de amostra e a cromatografia líquida para determinação e quantificação e encontraram resíduos de diuron em concentrações entre 0,03-0,56  $\mu\text{g.L}^{-1}$ <sup>[12]</sup>.

A Resolução N° 357 do CONAMA<sup>[13]</sup>, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e determina parâmetros de qualidade da água. Dentre estes parâmetros se encontram a quantidade máxima permitida para alguns herbicidas e as quantidades estabelecidas, para águas doces classe 2, é de 4  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para o 2,4-D e de 2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para a atrazina.

O diuron não tem um limite estabelecido pela resolução citada acima, porém o Ministério da Saúde na portaria N° 2.914<sup>[14]</sup> de 12 de dezembro de 2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade, determina que o diuron apresenta riscos à saúde e permite quantidade máxima de 90  $\mu\text{g L}^{-1}$  para este agroquímico.

De acordo com Donato e colaboradores, o preparo de amostras de água utilizando SPE com adsorvente polimérico C18, demonstrou-se ser excelente técnica para determinação de agroquímicos utilizando técnicas de cromatografia líquida<sup>[15]</sup>.

Os resultados obtidos neste estudo mostraram que os agroquímicos mais frequentemente utilizados em Rio Verde-GO são passíveis de detecção utilizando a SPE no preparo da amostra. Além disso, a utilização de quitosana como fase extratora (sorvente) demonstrou ser capaz de extrair os herbicidas 2,4-D, atrazina e diuron. Diante disso, essa técnica pode ser útil na investigação e controle destes agroquímicos nas águas dos rios do município.

## 2.4. CONCLUSÃO

A SPE, utilizando com sorvente microesferas de quitosana, possibilitou a extração e a concentração dos resíduos dos herbicidas 2,4-D, atrazina e Diuron.

Além de proporcionar baixo consumo de solvente, a SPE apresentou resultado satisfatório empregando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis para análise dos agroquímicos. A técnica SPE / LC-UV apresentou bom desempenho para a determinação dos herbicidas em água, com resolução adequada e tempo máximo de análise, para a mistura dos herbicidas, de 10 minutos.

Os herbicidas analisados possuem características químicas e físico-químicas diferentes, e apesar dessa diferença o método demonstrou-se adequado para análises destes herbicidas em água, permitindo assim o seu monitoramento.

## 2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CARLOS, E.A.; ALVES, R.D.; QUEIROZ, M.E.L.R.; NEVES, A.A. Simultaneous Determination of the Organochlorine and Pyrethroid Pesticides in Drinking Water by Single Drop Microextraction and Gas Chromatography. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 24, No. 8, 1217-1227, 2013.

[2] SOARES, C.E.S.; NEVES, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; OLIVEIRA, A.F.; COSTA, A.I.G.; ASSIS, R.C.; ANDRADE, C.E. Single Drop Microextraction: a Sensitive Multiresidue Method for Determination of Pesticides in Water Using GC/ECD. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 25, No. 11, 2016-2025, 2014.

[3] MOREIRA, J.C.; PERES, F.; SIMÕES, A.C.; PIGNATI, W.A.; DORES, E.C.; VIEIRA, S.N.; STRUSSMANN, C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado de Mato Grosso. *Ciência & Saúde Coletiva*, 17(6):1557-1568, 2012.

[4] MONQUERO, P.A.; BINHA, D.P.; AMARAL, L.R.; SILVA, P.V.; SILVA, A.C.; INACIO, E.M. Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo. *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 26, n. 3, p. 685-691, 2008.

[5] VIGÁRIO, A.F.; SABÓIA-MORAIS, S.M.T. Effects of the 2,4-D herbicide on gills epithelia and liver of the fish *Poecilia vivípara*. *Pesq. Vet. Bras.* 34(6):523-528, junho 2014.

[6] CALDAS, S.S.; GONÇALVES, F.F.; PRIMEL, E.G.; PRESTES, O.D.; MARTINS, M.L.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 9, 1604-1617, 2011.

[7] GONÇALVES, F. F.; MATOS, F. S.; ZANELLA, R. Determinação de resíduos de herbicidas em águas de lavoura de arroz irrigado empregando extração em fase sólida e

cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos. *Scientia Chromatographica*; 5(2):89-100, 2013.

[8] RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S.(in memoriam). Guia de herbicidas. 5 ed. Londrina-PR: Edição dos autores, 2005, 194 p.

[9] MARTINAZZO, R.; DICK, D. P.; HIRSCH, M. M.; LEITE, S. B.; PERALBA, M. C. R. Sorção de atrazina e de mesotriona em latossolos e estimativa do potencial de contaminação. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 8, 1378-1384, 2011.

[10] MARCHESAN, E.; SARTORI, G. M. S.; AVILA, L. A.; MACHADO, S. L. O.; ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; MACEDO, V. R. M.; MARCHEZAN, M. G. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.40, n.5, p.1053-1059, mai, 2010.

[11] MOREIRA, J. C.; PERES, F.; SIMÕES, A. C.; PIGNATI, W. A.; DORES, E. C.; VIEIRA, S. N.; STRUSSMANN, C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado de Mato Grosso. *Ciência & Saúde Coletiva*, 17(6):1557-1568, 2012.

[12] GATIDOU, G.; KOTRIKLA, A.; THOMAIDIS, N. S.; LEKKAS, T. D. Determination of the antifouling booster biocides irgarol 1051 and diuron and their metabolites in seawater by high performance liquid chromatography–diode array detector. *Analytica Chimica Acta* 528, 89–99, 2005.

[13] CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 357/2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2016.

[14] MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011. Portaria Nº 2.914. Disponível em: <[http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp\\_doctos/kit\\_arsesp\\_portaria2914.pdf](http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/kit_arsesp_portaria2914.pdf)>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2016.

[15] DONATO, F. F.; MARTINS, M. L.; MUNARETTO, J. S.; PRESTES, O. D. ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Development of a Multiresidue Method for Pesticide Analysis in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Determination by Gas and Liquid Chromatography with Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 26, No. 10, 2077-2087, 2015.

## CONCLUSÃO GERAL

Os valores observados nas análises de condutividade elétrica indicam baixo grau de impacto ambiental, sem alterações na composição da água e elevado grau de pureza do corpo d'água estudado. Entretanto foram observadas contaminações pontuais tanto relacionadas ao carreamento de a matéria orgânica do solo quanto ao despejo de dejetos de animais.

As análises de oxigênio dissolvido evidenciaram a importância de características físicas como volume, fluxo e vazão da água, já que valores abaixo do mínimo permitido pela legislação vigente foram observados apenas na nascente do rio, onde a vazão de água é muito pequena e os maiores valores foram obtidos no ponto que possui a maior largura e maior volume de água do percurso do rio.

Outro parâmetro que evidenciou a possibilidade de contaminação pontual foi o pH, porém, nesse caso, a causa provável é a lixiviação de agroquímicos utilizados na agricultura. Além disso, a influência climática, pela variação do volume de chuva, também pode ser constatada através das variações nos valores de pH.

A contaminação associada ao uso e a lixiviação de agroquímicos também se relaciona com os valores de STD observados que demonstraram contaminação no mês de março.

A proximidade de alguns pontos de coleta com aviários, fazendas de pecuária e granjas de suínos promoveu influência direta no parâmetro da turbidez, já que uma das principais causas do aumento deste parâmetro é o lançamento de esgotos domésticos. Além disso, o aumento de turbidez, no período de maior índice pluviométrico se dá devido à erosão das margens dos rios.

Devido à ausência de indústrias no entorno do rio estudado, foram observados resultados muito baixos para as análises de DQO, que se apresentam como excelente indicador de contaminação por efluentes de origem industrial e, neste trabalho, apresentou resultados pouco expressivos.

Em toda a bacia hidrográfica do rio Verdinho se observa a presença de áreas agriculturáveis com o desenvolvimento, principalmente, das culturas de milho, soja e cana-de-açúcar e isso possibilita o aumento dos valores de fósforo, na água deste rio, pela carreação de fertilizantes e/ou agroquímicos. Além disso, também existem fazendas com produção pecuária que possibilitam o aumento deste parâmetro.

A contaminação causada por fertilizantes do solo promove aumento significativo no valor das análises de nitrato. Porém, neste trabalho foram encontrados resultados pouco expressivos com relação à este parâmetro, indicando que não houve carreamento de fertilizantes, pela baixa ocorrência de chuva no período estudado.

Considerando as análises microbiológicas, o resultado mais relevante, foi a detecção de *E. Coli* em todos os pontos de coleta ao longo do rio, durante todo o período de análise, evidenciando a contaminação fecal proveniente de dejetos animais relativos à pecuária e animais silvestres.

Dessa forma, é possível concluir que o corpo d'água em questão sofre impactos ambientais principalmente relacionados às atividades agrícola e pecuária da região e se faz necessário o desenvolvimento de estudos direcionados à identificação e quantificação de agroquímicos na água, para definir o grau de impacto que este curso d'água está sofrendo.

A SPE, utilizando com sorvente microesferas de quitosana, possibilitou a extração e a concentração dos resíduos dos herbicidas 2,4-D, atrazina e Diuron.

Além de proporcionar baixo consumo de solvente, a SPE apresentou resultado satisfatório empregando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis para análise dos agroquímicos. A técnica SPE / LC-UV apresentou bom desempenho para a determinação dos herbicidas em água, com resolução adequada e tempo máximo de análise, para a mistura dos herbicidas, de 10 minutos.

Os herbicidas analisados possuem características químicas e físico-químicas diferentes, e apesar dessa diferença o método demonstrou-se adequado para análises destes herbicidas em água, permitindo assim o seu monitoramento.

## APÊNDICE

### RESOLUÇÃO No 357 do CONAMADE 17 de março de 2005

Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005

*Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.*

#### **Definição de águas doces**

Art. 2º. Para efeito desta Resolução são adotadas as seguintes definições:

I - águas doces: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰;

#### **Classificação das águas doces**

Art. 4º As águas doces são classificadas em:

I - classe especial: águas destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
- b) a preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e,
- c) a preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

II - classe 1: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) a proteção das comunidades aquáticas;

c) a recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA Nº 274, de 2000;

d) a irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e

e) a proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

III - classe 2: águas que podem ser destinadas:

a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;

b) a proteção das comunidades aquáticas;

c) a recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA Nº 274, de 2000;

d) a irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e

e) a aquicultura e a atividade de pesca.

IV - classe 3: águas que podem ser destinadas:

a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; b) a irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;

c) a pesca amadora;

d) a recreação de contato secundário; e

e) a dessedentação de animais.

V - classe 4: águas que podem ser destinadas:

a) a navegação; e

b) a harmonia paisagística.

## **Das condições e padrões de qualidade**

### **Águas doces classe 1**

Art. 14. As águas doces de classe 1 observarão as seguintes condições e padrões:

I - condições de qualidade de água:

a) não verificação de efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido.

- b) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;
- c) óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- d) substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;
- e) corantes provenientes de fontes antrópicas: virtualmente ausentes;
- f) resíduos sólidos objetáveis: virtualmente ausentes;

g) coliformes termotolerantes: para o uso de recreação de contato primário deverão ser obedecidos os padrões de qualidade de balneabilidade, previstos na Resolução CONAMA N° 274, de 2000. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 200 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais, de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A *E. Coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;

- h) DBO 5 dias a 20°C até 3 mg/L O<sub>2</sub>;
- i) OD, em qualquer amostra, não inferior a 6 mg/L O<sub>2</sub>;
- j) turbidez até 40 unidades nefelométrica de turbidez (UNT);
- l) cor verdadeira: nível de cor natural do corpo de água em mg Pt/L; e
- m) pH: 6,0 a 9,0.

II - Padrões de qualidade de água:



Fósforo total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários)	0,1 mg/L P
Lítio total	2,5 mg/L Li
Manganês total	0,1 mg/L Mn
Mercúrio total	0,0002 mg/L Hg
Níquel total	0,025 mg/L Ni
Nitrato	10,0 mg/L N
Nitrito	1,0 mg/L N
Nitrogênio amoniacal total	3,7mg/L N, para pH ≤ 7,5 2,0 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0 1,0 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5 0,5 mg/L N, para pH > 8,5
Prata total	0,01 mg/L Ag
Selênio total	0,01 mg/L Se
Sulfato total	250 mg/L SO <sub>4</sub>
Sulfeto (H <sub>2</sub> S não dissociado)	0,002 mg/L S
Urânio total	0,02 mg/L U
Vanádio total	0,1 mg/L V
Zinco total	0,18 mg/L Zn
<b>PARÂMETROS ORGÂNICOS</b>	<b>VALOR MÁXIMO</b>
Acilamida	0,5 µg/L
Alacloro	20 µg/L
Aldrin + Dieldrin	0,005 µg/L
Atrazina	2 µg/L
Benzeno	0,005 mg/L
Benzidina	0,001 µg/L
Benzo(a)antraceno	0,05 µg/L
Benzo(a)pireno	0,05 µg/L
Benzo(b)fluoranteno	0,05 µg/L
Benzo(k)fluoranteno	0,05 µg/L
Carbaril	0,02 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,04 µg/L
2-Clorofenol	0,1 µg/L
Criseno	0,05 µg/L
2,4-D	4,0 µg/L
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	0,1 µg/L
Dibenzo(a,h)antraceno	0,05 µg/L
1,2-Dicloroetano	0,01 mg/L
1,1-Dicloroetano	0,003 mg/L

2,4-Diclorofenol	0,3 µg/L
Diclorometano	0,02 mg/L
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	0,002 µg/L
Dodecacloro pentaciclodecano	0,001 µg/L
Endossulfan (□ + □ + sulfato)	0,056 µg/L
Endrin	0,004 µg/L
Estireno	0,02 mg/L
Etilbenzeno	90,0 µg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,003 mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Glifosato	65 µg/L
Gution	0,005 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,01 µg/L
Hexaclorobenzeno	0,0065 µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,05 µg/L
Lindano (□-HCH)	0,02 µg/L
Malation	0,1 µg/L
Metolacloro	10 µg/L
Metoxicloro	0,03 µg/L
Paration	0,04 µg/L
PCBs - Bifenilas policloradas	0,001 µg/L
Pentaclorofenol	0,009 mg/L
Simazina	2,0 µg/L
Substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno	0,5 mg/L LAS
2,4,5-T	2,0 µg/L
Tetracloroeto de carbono	0,002 mg/L
Tetracloroeteno	0,01 mg/L
Tolueno	2,0 µg/L
Toxafeno	0,01 µg/L
2,4,5-TP	10,0 µg/L
Tributilestanho	0,063 µg/L TBT
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4-TCB)	0,02 mg/L
Tricloroeteno	0,03 mg/L
2,4,6-Triclorofenol	0,01 mg/L
Trifluralina	0,2 µg/L
Xileno	300 µg/L

III - Nas águas doces onde ocorrer pesca ou cultivo de organismos, para fins de consumo intensivo, além dos padrões estabelecidos no inciso II deste artigo, aplicam-se os seguintes padrões em substituição ou adicionalmente:

TABELA II - CLASSE 1 - AGUAS DOCES	
PADRÕES PARA CORPOS DE AGUA ONDE HAJA PESCA OU CULTIVO DE ORGANISMOS PARA FINS DE CONSUMO INTENSIVO	
PARAMETROS INORGANICOS	VALOR MAXIMO
Arsênio total	0,14 µg/L As
PARAMETROS ORGANICOS	VALOR MAXIMO
Benzidina	0,0002 µg/L
Benzo(a)antraceno	0,018 µg/L
Benzo(a)pireno	0,018 µg/L
Benzo(b)fluoranteno	0,018 µg/L
Benzo(k)fluoranteno	0,018 µg/L
Criseno	0,018 µg/L
Dibenzo(a,h)antraceno	0,018 µg/L
3,3-Diclorobenzidina	0,028 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,000039 µg/L
Hexaclorobenzeno	0,00029 µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,018 µg/L
PCBs - Bifenilas policloradas	0,000064 µg/L
Pentaclorofenol	3,0 µg/L
Tetracloroeto de carbono	1,6 µg/L
Tetracloroeteno	3,3 µg/L
Toxafeno	0,00028 µg/L
2,4,6-triclorofenol	2,4 µg/L

### Águas doces classe 2

Art 15. Aplicam-se as águas doces de classe 2 as condições e padrões da classe 1 previstos no artigo anterior, a exceção do seguinte:

I - não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;

II - coliformes termotolerantes: para uso de recreação de contato primário deverá ser obedecida a Resolução CONAMA N° 274, de 2000. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 (seis) amostras coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A *E. coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;

III - cor verdadeira: até 75 mg Pt/L;

IV - turbidez: até 100 UNT;

V - DBO 5 dias a 20°C até 5 mg/L O<sub>2</sub>;

VI - OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/L O<sub>2</sub>;

VII - clorofila *a*: até 30 µg/L;

VIII - densidade de cianobactérias: até 50000 cel/mL ou 5 mm<sup>3</sup>/L; e,

IX - fosforo total:

a) até 0,030 mg/L, em ambientes lênticos; e,

b) até 0,050 mg/L, em ambientes intermediários, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lêntico.

### **Águas doces classe 3**

Art. 16. As águas doces de classe 3 observarão as seguintes condições e padrões:

I - condições de qualidade de água:

a) não verificação de efeito tóxico agudo a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido;

b) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;

c) óleos e graxas: virtualmente ausentes;

d) substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;

e) não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;

f) resíduos sólidos objetáveis: virtualmente ausentes;

g) coliformes termotolerantes: para o uso de recreação de contato secundário não deverá ser excedido um limite de 2500 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. Para dessedentação de animais criados confinados não deverá ser

excedido o limite de 1000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 4000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras coletadas durante o período de um ano, com periodicidade bimestral. A *E. Coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;

h) cianobactérias para dessedentação de animais: os valores de densidade de cianobacterias não deverão exceder 50.000 cel/ml, ou 5mm<sup>3</sup>/L;

i) DBO 5 dias a 20°C até 10 mg/L O<sub>2</sub>;

j) OD, em qualquer amostra, não inferior a 4 mg/L O<sub>2</sub>;

l) turbidez até 100 UNT;

m) cor verdadeira: até 75 mg Pt/L; e,

n) pH: 6,0 a 9,0.

II - Padrões de qualidade de água:

TABELA III - CLASSE 3 - AGUAS DOÇES	
PADROES	
PARAMETROS	VALOR MAXIMO
Clorofila <i>a</i>	60 µg/L
Densidade de cianobactérias	100.000 cel/mL ou 10 mm <sup>3</sup> /L
Sólidos dissolvidos totais	500 mg/L
PARAMETROS INORGANICOS	VALOR MAXIMO
Alumínio dissolvido	0,2 mg/L Al
Arsênio total	0,033 mg/L As
Bário total	1,0 mg/L Ba
Berílio total	0,1 mg/L Be

Boro total	0,75 mg/L B
Cádmio total	0,01 mg/L Cd
Chumbo total	0,033 mg/L Pb
Cianeto livre	0,022 mg/L CN
Cloreto total	250 mg/L Cl
Cobalto total	0,2 mg/L Co
Cobre dissolvido	0,013 mg/L Cu
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	5,0 mg/L Fe
Fluoreto total	1,4 mg/L F
Fósforo total (ambiente lântico)	0,05 mg/L P
Fósforo total (ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lântico)	0,075 mg/L P
Fósforo total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários)	0,15 mg/L P
Lítio total	2,5 mg/L Li
Manganês total	0,5 mg/L Mn
Mercurio total	0,002 mg/L Hg
Níquel total	0,025 mg/L Ni
Nitrato	10,0 mg/L N
Nitrito	1,0 mg/L N
Nitrogênio amoniacal total	13,3 mg/L N, para $\text{pH} \leq 7,5$ 5,6 mg/L N, para $7,5 < \text{pH} \leq 8,0$ 2,2 mg/L N, para $8,0 < \text{pH} \leq 8,5$ 1,0 mg/L N, para $\text{pH} > 8,5$
Prata total	0,05 mg/L Ag
Selênio total	0,05 mg/L Se
Sulfato total	250 mg/L $\text{SO}_4$
Sulfeto (como $\text{H}_2\text{S}$ não dissociado)	0,3 mg/L S
Urânio total	0,02 mg/L U
Vanádio total	0,1 mg/L V
Zinco total	5 mg/L Zn
<b>PARAMETROS ORGANICOS</b>	<b>VALOR MÁXIMO</b>
Aldrin + Dieldrin	0,03 $\mu\text{g/L}$
Atrazina	2 $\mu\text{g/L}$
Benzeno	0,005 mg/L
Benzo(a)pireno	0,7 $\mu\text{g/L}$

Carbaril	70,0 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,3 µg/L
2,4-D	30,0 µg/L
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	1,0 µg/L
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	14,0 µg/L
1,2-Dicloroetano	0,01 mg/L
1,1-Dicloroetano	30 µg/L
Dodecacloro Pentaciclodecano	0,001 µg/L
Endossulfan (□ + □ + sulfato)	0,22 µg/L
Endrin	0,2 µg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,01 mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Glifosato	280 µg/L
Gution	0,005 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,03 µg/L
Lindano (□-HCH)	2,0 µg/L
Malation	100,0 µg/L
Metoxicloro	20,0 µg/L
Paration	35,0 µg/L
PCBs - Bifenilas policloradas	0,001 µg/L
Pentaclorofenol	0,009 mg/L
Substâncias tenso-ativas que reagem com o azul de metileno	0,5 mg/L LAS
2,4,5-T	2,0 µg/L
Tetracloroeto de carbono	0,003 mg/L
Tetracloroetano	0,01 mg/L
Toxafeno	0,21 µg/L
2,4,5-TP	10,0 µg/L
Tributilestanho	2,0 µg/L TBT
Tricloroetano	0,03 mg/L
2,4,6-Triclorofenol	0,01 mg/L

#### Águas doces classe 4

Art. 17. As águas doces de classe 4 observarão as seguintes condições e padrões:

I - materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;

II - odor e aspecto: não objetáveis;

III - óleos e graxas: toleram-se iridescências;

IV - substâncias facilmente sedimentáveis que contribuam para o assoreamento de canais de navegação: virtualmente ausentes;

V - fenóis totais (substancias que reagem com 4 - aminoantipirina) até 1,0 mg/L de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH;

VI - OD, superior a 2,0 mg/L O<sub>2</sub> em qualquer amostra; e

VII - pH: 6,0 a 9,0.