



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL**

**CAMPUS DE CERRO LARGO**

**CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**ALEXANDER GOMES BECKER**

**AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE AGROTÓXICOS POR CROMATOGRAFIA  
LÍQUIDA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS EM ÁGUAS  
SUBTERRÂNEAS UTILIZADAS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO**

**CERRO LARGO**

**2018**

**ALEXANDER GOMES BECKER**

**AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE AGROTÓXICOS POR CROMATOGRAFIA  
LÍQUIDA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS EM ÁGUAS  
SUBTERRÂNEAS UTILIZADAS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO**

Trabalho de Conclusão de curso de graduação  
apresentado como requisito para obtenção de grau de  
Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da  
Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Alcione Aparecida de  
Almeida Alves

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Liziara da Costa Cabreira

**CERRO LARGO**

**2018**

## Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Becker, Alexander Gomes  
AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE AGROTÓXICOS POR  
CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE  
MASSAS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS UTILIZADAS PARA  
ABASTECIMENTO PÚBLICO / Alexander Gomes Becker. -- 2018.  
64 f.:il.

Orientadora: Doutora Alcione Aparecida de Almeida  
Alves.

Co-orientador: Doutora Liziara da Costa Cabrera.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de  
Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro Largo, RS ,  
2018.

1. Trabalho de Conclusão de Curso. I. Alves, Alcione  
Aparecida de Almeida, orient. II. Cabrera, Liziara da  
Costa, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira  
Sul. IV. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**ALEXANDER GOMES BECKER**

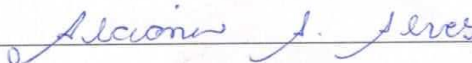
**AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE AGROTÓXICOS POR  
CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE  
MASSAS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS UTILIZADAS PARA  
ABASTECIMENTO PÚBLICO NO MUNICÍPIO DE CERRO LARGO -RS**

Trabalho de Conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Alcione Aparecida de Almeida Alves

Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Liziara da Costa Cabrera

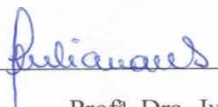
Banca Examinadora:



Prof<sup>ª</sup>. Dra. Alcione Aparecida de Almeida Alves



Prof<sup>ª</sup>. Dra. Liziara da Costa Cabrera  
(Banca Examinadora)



Prof<sup>ª</sup>. Dra. Juliana Marques  
Schöntag  
(Banca Examinadora)

Cerro Largo, 12 de dezembro 2018

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família por todo apoio, dedicação e auxílio em todas as etapas da minha formação.

A esta Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior, eivado pela acendrada confiança no mérito e ética aqui presentes.

As minhas professoras, orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Alcione Aparecida de Almeida Alves e co-orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Liziara da Costa Cabreira pela excelente orientação, pelos ensinamentos e pela amizade prestada durante o trabalho.

Aos técnicos do laboratório e aos demais professores da UFFS que colaboraram em algumas análises experimentais.

Aos meus amigos, colegas e professores do curso, pela amizade, companheirismo e ajuda. Enfim, um muito obrigado a todos que contribuíram de uma ou outra forma para a minha formação ou na elaboração desse trabalho.

## RESUMO

Devido a contaminação das águas por agrotóxicos, em especial aquelas utilizadas para o consumo humano, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a presença de agrotóxico por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM) em águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público em um município da Região das Missões no Estado do Rio Grande do Sul. Para tanto, foram analisadas amostras de água de doze poços artesianos utilizada para abastecimento público em 10 comunidades rurais, nos quais fez-se a avaliação da qualidade da água em relação aos parâmetros físico-químicos absorvância ( $\lambda$  - 254 nm), condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), cor aparente (uH), oxigênio dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), pH, sólidos sedimentáveis ( $\text{mg L}^{-1}$ ), temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e turbidez (uT), e realizado a comparação entre os resultados obtidos e os valores estabelecidos na Portaria de Consolidação (PRC) N<sup>o</sup> 5/2017 do Ministério da Saúde (MS). A fim de verificar a variação sazonal da qualidade da água, foram realizadas quatro coletas, uma a cada estação do ano e sequencialmente analisou-se os parâmetros físico-químicos seguido de análise em dois poços de detecção e quantificação da presença dos agrotóxicos: Atrazina; Azoxistrobina Ciproconazol; Clomazone; Difenconazol; Epoxiconazol; Fipronil; Imazetapir; Malation; Metsulfurom-metilico; Penoxsulam; Piraclostrobina; Pirimicarb; Profenofós; Propanil; Propiconazol; Simazina e Tiabendazol em amostra de águas, por meio de (CLAE-EM). Os resultados indicaram a variabilidade em relação a qualidade da água de consumo humano, quando considerado as diferentes estações do ano. Os valores mínimos e máximos identificados para os parâmetros físico-químicos foram: temperatura (18,8 a 25,6  $^{\circ}\text{C}$ ), pH (7,63 a 9,52), turbidez (0,22 a 12 uT), cor aparente (0 a 6,2 uH), condutividade elétrica (58,5 a 185  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), oxigênio dissolvido (1,8 a 7,3  $\text{mg L}^{-1}$ ), absorvância (0,001 a 0,064  $\lambda$  - 254 nm) e sólidos sedimentáveis (0 a <0,1  $\text{mg L}^{-1}$ ). Em relação aos agrotóxicos identificou-se a presença no poço A1 de Malation (0,207  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Penoxsulam (1,665  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Profenofós (2,114  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Propanil (1,138  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) na estação do verão, Azoxistrobina (0,067  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Penoxsulam (1,189  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Propanil (2,113  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) no outono, Atrazina (0,045  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Azoxistrobina (0,141  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Ciproconazol (0,009  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Penoxsulam (0,682  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Propanil (2,107  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) no inverno e Atrazina (0,035  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Azoxistrobina (0,111  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Penoxsulam (0,774  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Propanil (1,445  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) na primavera, em relação ao poço A2 identificou-se a presença na estação do verão de Penoxsulam (0,357  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Profenofós (1,765  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Propanil (0,46  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), no outono Ciproconazol (0,21  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Propanil (0,619  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), no inverno Ciproconazol (0,19  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Fipronil (0,093  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Penoxsulam (0,273  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Propanil (0,637  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e na primavera Ciproconazol (0,014  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Piraclostrobina (0,011  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Embora presentes nenhum dos agrotóxicos apresentou concentração acima do limite máximo estabelecido na PRC N<sup>o</sup> 5/2017 do MS.

Palavras-chave: Contaminantes; águas subterrâneas; monitoramento.

## ABSTRACT

Due to contamination of waters by pesticides, especially the ones used for human consumption, the present work aimed to assess the presence of pesticides through liquid chromatography coupled to mass spectrometry (LC-MS) in groundwater used for public supply in a city of the Missões region in the State of Rio Grande do Sul. Therefore, water samples of twelve wells used for public supply in ten rural communities were evaluated, in which a water quality analysis was carried out through the physical-chemical parameters absorbance ( $\lambda$  - 254 nm), electric conductivity ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), apparent color (uH), dissolved oxygen ( $\text{mg L}^{-1}$ ), pH, sedimentable solids ( $\text{mg L}^{-1}$ ), temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) and turbidity (uT), performing a comparison between the results and the values established by Portaria de Consolidação (PRC) N<sup>o</sup> 5/2017 of Ministério da Saúde (MS). In order to verify the seasonal variation of the water quality, four samples were made, one at each season of the year, and further the physical-chemical parameters were assessed, followed by a detection and quantification analysis, in two wells, of the pesticides: Atrazine; Azoxystrobin; Cyproconazole; Clomazone; Difenoconazole; Epoxiconazole; Fipronil; Imazethapyr; Malathion; Metsulfuron-methyl; Penoxsulam; Pyraclostrobin; Pirimicarb; Profenofos; Propanil; Propiconazole; Simazine and Tiabendazole in water samples via LC-MS. The results indicated a variability in the quality of the water for human consumption when the different seasons of the year were considered. The minimum and maximum values identified for the physical-chemical parameters were: temperature (18,8 to 25.6  $^{\circ}\text{C}$ ), pH (7.63 to 9.52), turbidity (0.22 to 12 uT), apparent color (0 to 6.2 uH), electric conductivity (58.5 to 185  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), dissolved oxygen (1.8 to 7.3  $\text{mg L}^{-1}$ ), absorbance (0,001 to 0,064  $\lambda$  - 254 nm) and sedimentable solids (0 to  $<0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Regarding to the pesticides, in the well A1 were identified: Malathion (0.207  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Penoxsulam (1.665  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Profenofos (2.114  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) and Propanil (1.138  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in summer season, Azoxystrobin (0.067  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Penoxsulam (1.189  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) and Propanil (2.113  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in autumn, Atrazine (0.045  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Azoxystrobin (0.141  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Cyproconazole (0.009  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Penoxsulam (0.682  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) and Propanil (2.107  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in winter, and Atrazine (0.035  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Azoxystrobin (0.111  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Penoxsulam (0.774  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) and Propanil (1.445  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in spring. In the well A2 were identified: Penoxsulam (0.357  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Profenofos (1,765  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) and Propanil (0,46  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in summer season, Cyproconazole (0.21  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) and Propanil (0.619  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in autumn, and Cyproconazole (0.19  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Fipronil (0.093  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Penoxsulam (0.273  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) and Propanil (0.637  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in winter, and Cyproconazole (0.014  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) and Pyraclostrobin (0.011  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in spring. Although they were present, none of the pesticides presented concentration above the maximum limit established in PRC N<sup>o</sup> 5/2017 of MS.

Keywords: Contaminates, groundwater; monitoring.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Movimento dos agrotóxicos considerando o ciclo hidrológico. ....	20
Figura 2 - Etapas envolvidas na SPE: condicionamento do sorvente, adição da amostra, remoção dos interferentes e eluição do analito. ....	28
Figura 3 - Componentes básicos de um espectrômetro de massas. ....	31
Figura 4 - Vista aérea da área urbana do Município de Cerro Largo. ....	32
Figura 5 - Mapa do Município de Cerro Largo/RS, contendo poços artesianos monitorados no estudo. ....	33
Figura 6 - Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência acoplado a Espectrometria de Massa Shimadzu LC-MS 2020 (HPLC) ....	37
Figura 7 - Valores de temperatura da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS. ....	41
Figura 8 - Valores de pH da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS. ....	42
Figura 9 - Valores de turbidez da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS. ....	44
Figura 10 - Valores de cor aparente da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS. ....	45
Figura 11 - Valores de condutividade elétrica da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS. ....	46
Figura 12 - Poço de captação de água subterrânea localizado próximo a área agrícola, comunidade da linha Caçador. ....	47
Figura 13 - Poço de captação de água subterrânea localizado em meio a atividade pecuária, comunidade São João Norte. ....	48
Figura 14 - Valores de oxigênio dissolvido da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS. ....	49
Figura 15 - Valores de absorvância UV ( $\lambda$ – 254 nm) da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS. ....	50



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Agrotóxicos analisados e respectivos valores máximos permitidos (VMP). 25	25
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos analisados e respectivas metodologias de análises utilizadas..... 35	35
Tabela 3 – Curvas de calibração e linearidade dos agrotóxicos analisados, com suas respectivas razão massa/carga, modo de ionização e tempo de detenção . ..... 40	40
Tabela 4 - Valores de sólidos sedimentáveis em mL L <sup>-1</sup> da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS..... 51	51
Tabela 5 - Concentrações de agrotóxicos em µg L <sup>-1</sup> nas amostras de água coletadas no poço A1. .... 52	52
Tabela 6 - Concentrações de agrotóxicos em µg L <sup>-1</sup> nas amostras de água coletadas no poço A2. .... 53	53

## LISTA DE SIGLAS

ANA - Agência Nacional de Águas  
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo  
CLAE-EM – Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massa  
ECC - Comunidade Econômica Européia  
LOQ – Limite de Quantificação  
MMA - Ministério do Meio Ambiente  
MO - Matéria Orgânica  
MOD – Matéria Orgânica Dissolvida  
MS - Ministério da Saúde  
NMP - Número Mais Provável  
OD - Oxigênio Dissolvido  
PET - Politereftalato de etileno  
PRC - Portaria de Consolidação  
pH - Potencial Hidrogeniônico  
PNRH - Política Nacional de Recursos Hídricos  
RSD – Desvio Padrão Relativo  
SES - Secretaria Estadual de Saúde  
SINGREH - Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos  
SPE- *Solid Phase Extraction*  
UFFS - Universidade Federal da Fronteira Sul  
UNESCO - Organização das Nações Unidas para Educação, a Ciência e a Cultura  
UNICEF - Fundo das Nações Unidas para a Infância  
VMP - Valor Máximo Permitido

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>1.1 OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
1.1.1 Objetivo geral .....	14
1.1.2 Objetivos específicos .....	14
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>15</b>
2.1 HISTÓRICO DA FABRICAÇÃO E CONSUMO DE AGROTÓXICO NO BRASIL E NO MUNDO .....	15
2.2 CONTAMINAÇÃO DO ECOSISTEMA POR AGROTÓXICO .....	19
2.3 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS .....	21
2.4 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL DE POTABILIZAÇÃO DE ÁGUA .....	24
2.5 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS .....	26
<b>2.5.1 Extração em fase sólida</b> .....	<b>26</b>
2.6 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS .....	30
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>31</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....	31
3.2 PLANO DE AMOSTRAGEM .....	33
<b>3.2.1 Análise das amostras</b> .....	<b>34</b>
3.3 MATERIAS E REAGENTES .....	35
<b>3.3.1 Preparo de amostras e Determinação Cromatográfica</b> .....	<b>35</b>
3.4 ANÁLISES DOS DADOS .....	37
<b>4 RESULTADOS E DISCUSÕES</b> .....	<b>38</b>
4.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO .....	38
4.2 MONITORAMENTO DA ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO .....	40
<b>4.2.1 Temperatura</b> .....	<b>40</b>
<b>4.2.2 Potencial hidrogeniônico</b> .....	<b>42</b>

<b>4.2.3 Turbidez .....</b>	<b>43</b>
<b>4.2.4 Cor Aparente .....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.5 Condutividade Elétrica .....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.6 Oxigênio Dissolvido .....</b>	<b>48</b>
<b>4.2.7 Absorvância UV (<math>\lambda - 254</math> nm).....</b>	<b>49</b>
<b>4.2.8 Sólidos Sedimentáveis .....</b>	<b>51</b>
<b>4.3 DETECÇÃO DOS AGROTÓXICOS .....</b>	<b>51</b>
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>55</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>57</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água é essencial para a vida no planeta Terra, e a qualidade desta é essencial para a manutenção da saúde da população. A água subterrânea é um recurso muito precioso, e representa quase 99 % de toda a água doce líquida na Terra (ALLEY et al., 2002). Como a maior fonte acessível de água doce do mundo, as águas subterrâneas desempenham um papel vital nas necessidades básicas da sociedade humana e tornaram-se a principal fonte de abastecimento de água para atividades domésticas, agrícolas, industriais, recreativas e ambientais (UNESCO, 2009; GLEESON et al., 2016).

Considera-se que, cerca de metade da população mundial depende de águas subterrâneas para atender à sua demanda de consumo (TUSHAAR et al., 2007; UNESCO, 2016). Estima-se ainda que 663 milhões de pessoas não tenham acesso direto a “fontes melhoradas” de água potável, enquanto ao menos 1,8 bilhão de pessoas não têm acesso seguro à água com condições mínimas para o consumo humano (UNICEF/WHO, 2015; UNESCO, 2016)

A variação da qualidade das águas subterrâneas em uma área, está fortemente influenciada por processos naturais, como formações geológicas, mas também podem sofrer grande influência de atividades antropogênicas (SELVAKUMAR et al., 2017). E dentre as formas de contaminação destas águas por atividades humanas, os agrotóxicos têm sido apontados como uma importante fonte de poluentes (GRÜTZMACHER et al., 2008).

Segundo a *Food and Agriculture Organization* (FAO, 2003), Programa da Organizações das Nações Unidas (ONU) responsável pelas áreas de agricultura e alimentação, os agrotóxicos são definidos como:

“Qualquer substância, ou mistura de substâncias, usadas para prevenir, destruir ou controlar qualquer praga – incluindo vetores de doenças humanas e animais, espécies indesejadas de plantas ou animais, causadoras de danos durante (ou interferindo na) a produção, processamento, estocagem, transporte ou distribuição de alimentos, produtos agrícolas, madeiras e derivados, ou que – ou que deva ser administrada para o controle de insetos, aracnídeos e outras pestes que acometem os corpos de animais de criação. (FAO, 2003).

No entanto, o uso indiscriminado de produtos agrotóxicos na produção agrícola, é no Brasil, a segunda maior causa de intoxicação dos recursos hídricos, sendo o responsável pela poluição inclusive de águas subterrâneas. Destaca-se ainda que o País é

o maior consumidor atual de agrotóxicos no mundo e que, as leis atuais tem privado os agricultores brasileiros do uso de alguns agrotóxicos devido a sua persistência no meio ambiente e toxicidade para os diferentes níveis da cadeia trófica, porém, essa realidade é bastante recente, se comparada a países europeus que possuem a décadas esta preocupação acerca do uso desordenado de agrotóxicos, enquanto o Brasil realizava políticas públicas de incentivo à agricultura, que autorizava o uso de produtos proibidos nas demais partes do mundo (BARBOSA; PAIVA; ADAME, 2016).

Em contrapartida, a agricultura é responsável por cerca de 70 % do total do consumo de água doce e, na maioria dos países subdesenvolvidos, esse índice chega a 90 % (FAO, 2011a; UNESCO., 2016). Sem melhoras na eficiência hídrica, estima-se que o consumo mundial da agricultura aumentará 20 % até 2050, em todo o mundo, cerca de 38 % das áreas irrigadas dependem de águas subterrâneas (SIBERT et al., 2013; UNESCO., 2016).

Portanto, a agricultura moderna que busca constante elevação de produtividade para uma maximização dos lucros, utiliza de uma carga expressiva de produtos químicos, dentre os quais se encontram os agrotóxicos, principalmente herbicidas, inseticidas e fungicidas, os quais podem causar poluição ambiental e contaminação de águas superficiais e subterrâneas, é também dependente da qualidade destas águas.

Não somente este setor, mas toda a população faz uso deste recurso, fazendo-se primordial monitorar a qualidade destas águas no que tange a agrotóxicos e demais parâmetros de potabilidade para o abastecimento público e consumo humano, conforme preconizado na portaria do Ministério da Saúde (MS).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo determinar a qualidade das águas subterrâneas e avaliar a presença de agrotóxicos por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público no município de Cerro Largo- RS.

### 1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar os parâmetros físico-químicos (Absorvância UV ( $\lambda$  – 254 nm), Condutividade Elétrica, Cor Aparente, Oxigênio Dissolvido (OD), Potencial Hidrogeniônico (pH), Sólidos Sedimentares, Temperatura e Turbidez) de qualidade da água em doze poços artesianos utilizados para abastecimentos humano, localizados na área rural ao Norte do município de Cerro Largo/RS;
- b) Realizar uma análise comparativa de qualidade da água dos poços artesianos em relação aos padrões de potabilidade para consumo humano, previstos na Portaria de Consolidação N° 5, de 28 de setembro de 2017, do MS.
- c) Determinar a presença e quantificar por meio da técnica analítica em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas, os seguintes agrotóxicos: Atrazina; Azoxistrobina Ciproconazol; Clomazone; Difenoconazol; Epoxiconazol; Fipronil; Imazetapir; Malation; Metsulfurom-metilico; Penoxsulam; Piraclostrobin; Pirimicarb; Profenofós; Propanil; Propiconazol; Simazina e Tiabendazol.
- d) Verificar possíveis alterações na qualidade da água em função das diferentes estações do ano.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 HISTÓRICO DA FABRICAÇÃO E CONSUMO DE AGROTÓXICO NO BRASIL E NO MUNDO.

Em um resumo histórico do surgimento do agrotóxico Bohmont (1981) relata que, os romanos antigos usavam a fumaça proveniente da queima de enxofre para controlar pulgões que atacavam as plantações de trigo e também usavam sal para controlar ervas daninhas. Nos primórdios do século XIX, os chineses utilizavam arsênico misturado em água para controlar insetos e no início desse século, identificou-se que produtos derivados de plantas como a rotenona e a piretrina controlavam diferentes tipos de insetos. O Verde Paris, uma mistura de arsênico e cobre, foi descoberto em 1865 e muito utilizado, desde então, no controle do besouro da batata do Colorado. Em 1882, descobriu-se que uma mistura de sulfato de cobre e cal – Mistura de Bordeaux- era um excelente fungicida e essa mistura continua a ser utilizada até hoje, com grande sucesso, no controle de doenças em várias culturas.

Em 1890, um pó contendo mercúrio começou a ser utilizado para tratamento de sementes e, em 1915, foi desenvolvida uma formulação líquida para ser utilizada em controle de doenças fúngicas e tratamento de sementes, sendo que os primeiros herbicidas surgiram por volta de 1900, mas o grande avanço no desenvolvimento dos agrotóxicos, de maneira geral, aconteceu por volta de 1940, com a redescoberta do Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT) e toda a gama de organoclorados (EMBRAPA, 1999).

O agrotóxico DDT e seus degradados estão entre os contaminantes organoclorados mais persistentes e abundantes no meio ambiente (BUSER et al., 1995; DSIKOWITZK et al., 2018). Introduzido na década de 1940, o DDT foi aplicado extensivamente como inseticida na agricultura, controle de pragas na silvicultura e controle de vetores em saúde pública nas décadas seguintes (HEBERER et al., 1999; DSIKOWITZK et al., 2018). A descoberta da distribuição onipresente do DDT em matrizes ambientais e seus efeitos severos a vida selvagem levou à proibição do DDT na maioria dos países industrializados no início da década 1970. No entanto, nem todos os



usos terminaram com as restrições, na verdade, o DDT está sob uso atual como controle de vetores em vários países em desenvolvimento (VAN DEN BERG et al., 2009; DSIKOWITZK et al., 2018).

No Brasil, no início da década de 1950, a introdução do uso de inseticidas fosforados em substituição ao uso de DDT veio acompanhado de um método cruel. Não apenas foi ensinado que para misturar o DDT, formulado como pó solúvel na água, o agricultor deveria usar o braço, com a mão aberta girando meia volta em um e outro sentido, para facilitar a mistura. Como o DDT tem uma dose letal alta (demanda uma alta absorção do produto para provocar a morte), somente cerca de quinze anos depois os problemas de saúde apareceriam. Contudo, quando o agricultor tentava repetir a técnica com o Parathion primeiro fosforado introduzido no Brasil, vinha a óbito rapidamente, fato que se repetiu em diversas regiões do país (SCHWARTSMANS et al., 1989).

De acordo com a história da agricultura, deve-se ressaltar a influência exercida pela Revolução Industrial sobre a atividade agrícola e sobre a produção desses produtos químicos. Por conta dessa revolução, houve um rápido aumento da população, o que intensificou a demanda por alimentos. Outra mudança observada foi que, com o aumento da população vivendo nas cidades, a comercialização da agricultura foi incentivada, contribuindo, assim, para o declínio da agricultura de subsistência. Nesse contexto de industrialização, a agricultura deixou de prover todos os seus próprios insumos e os agricultores passaram a comprá-los da indústria manufatureira (GRIGG et al., 1987).

A partir da década de 1960, em especial, com a Revolução Verde, houve a massificação da utilização dos agrotóxicos. Essa revolução consistiu na adoção de práticas agrícola baseadas no uso intensivo de insumos químicos e instrumentos mecânicos pelos países de Terceiro Mundo (ALBERGONI et al., 2007). Por meio da Revolução Verde, os agricultores intensificaram os recursos para produzir mais a partir da mesma quantidade de terra e expandiram para áreas não cultivadas. A condição para a Revolução Verde concretizar-se foi a criação por parte dos cientistas agrícolas de novas variedades de cereais básicos que: 1) amadureciam rapidamente, assim permitindo que duas ou três colheitas fossem cultivadas a cada ano, 2) eram insensíveis à duração do dia, assim poderiam ser estendidas a agricultores em uma ampla gama de latitudes, 3) eram produtoras de mais grãos. A distribuição dessas variedades modernas ocorreu juntamente com insumos de alto custo, incluindo fertilizantes inorgânicos, máquinas e agrotóxicos (PRETTY et al., 1999).

Segundo a FAO (2003), a Revolução Verde foi responsável por um aumento extraordinário de aumento na produtividade das culturas alimentares nos países em desenvolvimento, nos últimos quarenta anos, com destaque para o arroz na Ásia, o trigo em ambientes favoráveis e com produção irrigada em todo o mundo, bem como para o milho na América Central e em algumas partes da África e Ásia.

Outro dado que comprova a eficiência quantitativa desse processo diz respeito à constatação de que o rendimento médio dos cereais praticamente dobrou em 25 anos (PRETTY et al., 1999). Os agrotóxicos permitiram a Índia, por exemplo, atingir a autossuficiência e exportar os alimentos excedentes.

Deve-se destacar, contudo, que não apenas muitas pessoas ficaram excluídas dos benefícios da Revolução Verde, mas tem existido custos ocultos até agora que, uma vez levados em consideração, tornam as medidas anteriores de eficiência menos atraentes (PRETTY et al.; 1999). Altieri (2004) destaca que os benefícios dessa revolução foram extremamente desiguais em termos de distribuição, com os maiores e mais ricos agricultores, que controlam o capital e as terras férteis, sendo privilegiados, em detrimento dos agricultores mais pobres e com menos recursos.

Como se percebe, os custos sociais e os custos ambientais não foram devidamente computados quando a Revolução Verde foi propagada como sendo uma alternativa viável para acabar com a fome no mundo. Ocorrida a partir da segunda metade do século XX, essa revolução apresentou como um dos riscos consideráveis a contaminação do meio ambiente e da saúde humana por agrotóxicos (PORTO, 2008).

Muitos governos dos países do terceiro mundo (países em desenvolvimento), desenvolveram políticas para encorajar o uso de modernas tecnologias agrícolas, a partir da Revolução Verde. As estratégias desses governos incluíram, entre outras medidas, descontos ou isenções de impostos, subsídios e políticas agrícolas de crédito. Essa política de crédito mencionada exigia o uso de certos fatores técnicos na produção, como é o caso dos agrotóxicos. Os bancos exigiam o uso dos agrotóxicos com o objetivo de reduzir os riscos, aumentar o retorno financeiro e garantir o pagamento do crédito obtido pelo agricultor (THRUPP, 1990). Analisando essa política Thrupp (1990), considera que as especificidades dos requisitos relacionados aos agrotóxicos variavam para bancos diferentes e em diferentes países, sendo que a maioria destes exigia intenso tratamento profilático por meio desses produtos. De acordo com o mesmo, esse tratamento consistia em aplicações preventivas ou calendário de pulverização, independentemente da

incidência de pragas, ao invés de aplicações seletivas e reativas, adaptadas às deflagrações locais.

No Brasil, particularmente, uma série de políticas executadas por diferentes governos cumpriu o papel de fomentar a implementação da chamada modernização da agricultura, processo que resultou em custos sociais e ambientais (LONDRES, 2011). Em particular, teve papel central nesse processo, a criação, em 1965, do Sistema Nacional de Crédito Rural, que vinculava a obtenção de crédito agrícola à obrigatoriedade da compra de insumos químicos pelos agricultores. Assim, de acordo com o artigo 1º, da Lei Federal Nº 4.829, de 1965, que instituiu o sistema em questão, o crédito rural constitui-se no suprimento de recursos financeiros por entidades públicas e estabelecimentos de créditos particulares a produtores rurais que exerciam atividades que se enquadravam nos objetivos indicados nesta lei, entre eles, o favorecimento do custeio oportuno e adequado da produção e comercialização de produtos agropecuários.

Neste sentido, o Brasil apenas seguiu uma tendência mundial, ou seja, os incentivos governamentais faziam parte de uma política mundial para países em desenvolvimento, tampouco exclusiva para o país. Um estudo realizado pela FAO em 38 países em desenvolvimento, revelou que 26 deles subsidiavam o uso de fertilizantes (FAO/IFA, 1999).

Uma das consequências desse modelo agrícola adotado foi a negligência com relação a outros métodos de controle de pragas. Essas alternativas são geralmente econômicas e efetivas, muito embora tenham sido menosprezadas em virtude do paradigma dominante centrado nos agrotóxicos (THRUPP, 1990).

Mais recentemente, a indústria da biotecnologia também tem contribuído para a perpetuação do uso dos agrotóxicos. Embora exista o mito de que essa indústria inauguraria um período de agricultura sem agrotóxicos, a maior parte das pesquisas e inovações da biotecnologia agrícola é feita por multinacionais de produtos químicos como a Ciba Geigy, a ICI, a Bayer e a Hoechst. Assim, ao contrário das promessas, as lavouras transgênicas levam a um considerável aumento do uso dos agrotóxicos, pois as empresas que desenvolvem e vendem as sementes transgênicas são as mesmas que fabricam e vendem agrotóxicos (LONDRES, 2011).

Shiva (2003), nesse sentido, alertou para o fato de que a estratégia imediata dessas companhias era aumentar o uso de herbicidas, desenvolvendo variedades tolerantes a esses produtos químicos sob o argumento de que são essenciais para eliminar a fome no mundo. Trata-se do mesmo raciocínio equivocado que tem sido proposto há décadas pelos

adeptos da Revolução Verde. Isso porque se sabe que o problema da fome no mundo não é causado por uma escassez global de alimentos, mas sim pela forma como a riqueza é distribuída (VAZ, 2006).

Deve-se destacar ainda que o uso crescente e generalizado de agrotóxicos pode gerar impactos prejudiciais não apenas para a saúde humana e o meio ambiente, mas para a própria atividade agrícola, uma vez que o desequilíbrio ecológico ocasionado pode agravar o surgimento e a resistência de pragas, as quais, por sua vez, passam a exigir uma maior quantidade de agrotóxicos para serem eliminadas (GARCIA, 2010).

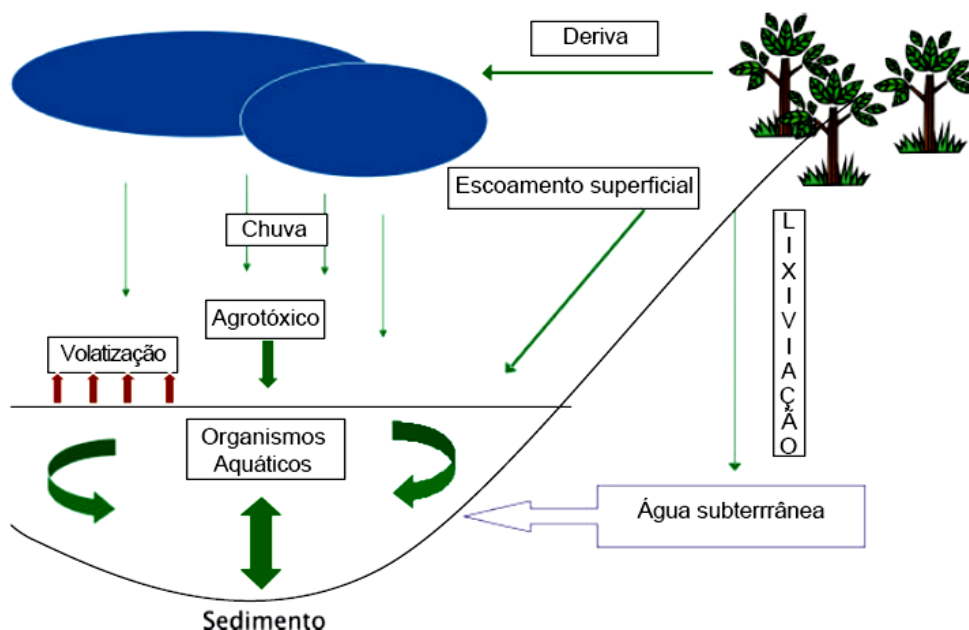
## 2.2 CONTAMINAÇÃO DO ECOSISTEMA POR AGROTÓXICO

As substâncias usadas no controle de pragas e doenças em ambientes agrícolas, urbanos, hídricos e industriais são potencialmente nocivas, podendo ser cancerígenas, mutagênicas, teratogênicas e mimetizadoras de hormônios. Por isso, há uma crescente preocupação associada à sua presença no meio ambiente, haja vista os possíveis impactos na qualidade das águas superficiais e subterrâneas e do solo (RIBEIRO et al., 2010).

O maior risco de efeitos indesejados dos agrotóxicos ocorre por meio da contaminação do sistema hidrológico, que mantém a vida aquática e as cadeias alimentares a ele relacionadas. Principalmente tendo-se em vista que a água é indispensável para praticamente todas as atividades humanas, das quais se destacam o abastecimento doméstico e industrial, a irrigação agrícola, a geração de energia elétrica e as atividades de lazer e recreação, além da preservação da flora e fauna (RIBEIRO et al., 2010).

A água é uma das vias primárias pelas quais os agrotóxicos são transportados dos locais que foram aplicados para outros compartimentos do ciclo hidrológico. Os contaminantes podem atingir as águas superficiais - por meio do escoamento das águas da chuva e da irrigação; ou subterrâneas - pela drenagem e percolação (passagem lenta de um líquido através de um meio filtrante) no solo. Além disso, o solo representa uma fonte da qual resíduos de agrotóxicos podem ser liberados para a atmosfera, águas subterrâneas e organismos vivos, uma vez que estes podem utilizar esses compostos como fonte de carbono (RIBEIRO et al., 2010). Na Figura 1 encontra-se a ilustração do movimento dos agrotóxicos no ciclo hidrológico.

Figura 1 - Movimento dos agrotóxicos considerando o ciclo hidrológico.



Fonte: BEYRUTH e TOMITA (2003).

Os impactos ambientais sobre o solo, água e sua microbiota causado pelo uso dos agrotóxicos estão relacionados principalmente com o tempo de permanência de seus resíduos acima do necessário a cultivar. A persistência, por sua vez, é resultado da ausência de processos que modificam a estrutura química dos compostos e promovem sua dissipação, e é dependente do processo físicos, químicos e biológicos que ocorrem no próprio ambiente (RIBEIRO et al., 2010).

O comportamento dos agrotóxicos no ambiente edáfico (relativo ao solo) é governado por três fatores principais: estrutura química e propriedade dos compostos; características físicas, químicas e biológicas do solo e; e condições ambientais. Uma vez lançados no ambiente, os compostos têm distribuição complexa, determinada pela dinâmica dos processos de partição entre suas fases: a fase aquosa e a biota, a fase aquosa e o sedimento, e o sedimento e a biota residente. O efeito e a magnitude decorrentes do uso de agrotóxico no ambiente dependem basicamente dos processos de retenção, transferência, transporte e transformações que ocorrem em cada compartimento do sistema solo-água-planta- atmosfera (RIBEIRO et al., 2010).

No processo de transporte (volatilização, lixiviação e escoamento superficial), os compostos orgânicos sofrem muitas alterações na quantidade (concentração) que pode diminuir (por meio de diluição, ex.: na água), aumentar (reconcentração através de

evaporação do meio em que foi solubilizado) ou ainda sofrer transferência de fase. No que se refere à quantidade dos compostos durante o transporte, os compostos podem ser molecularmente alterados em função de processos como a degradação (bio e fotodegradação) e das múltiplas reações química de que eles podiam participar, aumentar, diminuir ou mesmo inativar seu poder tóxico (RIBEIRO et al., 2010).

Segundo Ribeiro (2010) o conhecimento das propriedades químicas dos agrotóxicos é necessário para prever onde possivelmente serão encontradas maiores concentrações dos agrotóxicos nos diferentes compartimentos do ecossistema. Porém, também é importante para entender o significado dessas concentrações e a razão de somente algum deles concentrarem toda atenção e risco ambiental.

### 2.3 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

O uso de água subterrânea adjacentes a terras agrícolas requer consideração especial, particularmente nas áreas rurais, onde pode ser usado para o consumo humano. A poluição das fontes de água por pesticidas é um tópico de preocupação internacional atual, pois o escoamento destes polui águas subterrâneas e superficiais, o que ameaça a segurança dos ambientes aquáticos e o suprimento de água potável (MULLER et al., 2002; BORTOLUZZI et al., 2007).

Aliado a isto, ainda se deve considerar a falta de estratégias de proteção do solo e da água e que o uso incorreto de práticas de manejo produzem uma grande quantidade de poluentes, por consequência, um processo difuso de poluição. A descarga direta de embalagens de agrotóxicos no meio ambiente e a captação de água para aplicação dos mesmos com equipamentos contaminados também é um fator que não pode ser ignorado.

A possibilidade de contaminação ambiental por agrotóxicos está relacionada diretamente às propriedades físico-químicas desses compostos haja vista que, quanto maior a hidrossolubilidade maior também a facilidade de transporte até águas subterrâneas (RAO et al., 1983/ BORTOLUZZI et al., 2007). Por outro lado, a sorção dos produtos pelo solo, impede que esses alcancem o lençol freático via percolação, influenciada por propriedades como a persistência do produto e coeficiente de adsorção à matéria orgânica no solo, os quais são intimamente ligados determinando a forma como esses produtos interagem com as propriedades dos solos (GOSS, 1992/ BORTOLUZZI

et al., 2007). A persistência do agrotóxico é medida pelo tempo de meia-vida do produto, a qual consiste o tempo para que a concentração no ambiente seja reduzida à metade. Após entrar no ambiente aquático e dependendo das características físico-químicas, esses resíduos de agrotóxicos podem se ligar ao material particulado em suspensão quanto se depositar no sedimento de fundo ou ser absorvido por organismos aquáticos para serem destoxificados ou acumulados (SILVA; SANTOS, 2007). Alguns agrotóxicos e /ou metabólitos também podem retornar à atmosfera por volatilização (HUSKES; LEVSEN, 1997/ BORTOLUZZI et al., 2007).

Os ecossistemas aquáticos possuem grande heterogeneidade física, que incluem de pequenos a grandes reservatórios subterrâneos, variação no regime de reabastecimento e geomorfologia, entre outras características do habitat. Em virtude da intercomunicabilidade dos sistemas hídricos qualquer contaminante em sistema hídrico poderia resultar em contaminação distante das áreas em que foram originalmente aplicados (VEIGA et al., 2006). Além disto, o sedimento é constantemente lavado reduzindo a concentração neste compartimento e contaminando a coluna de água (BELLUTA et al., 2010).

Nos aquíferos os agrotóxicos são transportados para diferentes distâncias. A capacidade de uma substância ser transportada depende diretamente de alguns fatores, como a estabilidade, o estado físico do composto e a velocidade do fluxo. De forma geral, em uma fonte pontual de contaminação a concentração do analito diminui continuamente conforme a distância da fonte (ALVES; SILVA, 2003).

A presença de agrotóxicos na água pode obedecer a um modelo sazonal que depende do tempo de aplicação e do mecanismo de transporte. Frequentemente, os agrotóxicos são aplicados em uma estação e transportados para as águas superficiais e subterrâneas na mesma estação, apenas após dias ou semanas. O típico modelo sazonal inclui o aumento da concentração nas primeiras chuvas e ao final da estação, com acúmulo dos agrotóxicos transportados durante toda a estação (KUIVILA; HLADIK, 2008).

A concentração da maioria dos agrotóxicos nas águas é baixa ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) em parte devido ao fato de serem pouco solúveis em água e ao efeito da diluição (DORES; FREIRE, 2001). No entanto, não exclui a possibilidade de que concentrações muito altas venham a ocorrer depois de chuvas, principalmente quando áreas próximas tenham sido recentemente tratadas com altas doses dos agrotóxicos (DORES; LAMONICA, 2001).

As maiores rotas de dispersão dos agrotóxicos para o sistema aquático são o escoamento superficial e a drenagem. O tipo de planta cultivada e a topografia do terreno têm importância decisiva na maioria dos processos (PRIMEL et al., 2005). O escoamento superficial de agrotóxicos pela água da chuva foi demonstrado por Marques et al. (2007), os quais destacaram que em períodos chuvosos, com pluviosidade superior a 300 mm, piretroides e clorados, foram detectados no córrego do Cintra, dentro da Bacia hidrográfica do Rio Ribeira (SP). A quantidade de chuvas também foi encontrada como a principal causa de contaminação do rio Poxim (SE) por diuron (BRITTO et al., 2011). A proximidade com lavouras de cana-de-açúcar também influenciou na presença destes contaminantes nas águas do rio. A contaminação das águas por 2,4-D e clomazona foi correlacionada com a ampla utilização, persistência e solubilidade do produto. O período de cultivo também influenciou o comportamento sendo que a presença de cobertura vegetal causou menor contaminação. Em geral, quanto maior a hidrossolubilidade da molécula maior também sua facilidade de transporte do agrotóxico até os cursos de água. Este comportamento, associado à ocorrência de chuvas em alguns períodos, em regiões tropicais, faz com que aumente a probabilidade de contaminação ambiental, isto porque são facilmente carregados com o movimento das águas (MARCHESAN et al., 2010).

Um trabalho realizado por Gomes et al (2001), avaliou a presença do agrotóxico tebutiuram, em amostras de água subterrânea de um poço semi-artesiano de 53 metros de profundidade localizado no córrego na microbacia do Córrego Espreado, município de Ribeirão Preto, localizada sobre a área de recarga do Aquífero Guarani. O monitoramento, realizado entre 1995 e 1999, demonstrou que o tebutiuram estava presente em todas as amostras analisadas, embora em concentrações abaixo do nível crítico para o padrão de potabilidade estabelecidos pela Comunidade Econômica Européia (CEE). Os autores alertam para o perigo de contaminação da água subterrânea pelo agrotóxico estudado, sendo que a concentração do mesmo pode aumentar devido à existência de condições ambientais favoráveis à preservação da molécula em profundidade, tais como baixa temperatura, baixa atividade biológica e ausência de luz.



## 2.4 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL DE POTABILIZAÇÃO DE ÁGUA

Em 1997 entrou em vigor, a Lei Federal Nº 9433/1997, também conhecida como — “Lei das Águas”, a qual institui a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH). Segundo a Lei das Águas, a água é considerada um bem de domínio público e um recurso natural limitado, dotado de valor econômico. A gestão dos recursos hídricos deve proporcionar os usos múltiplos das águas, de forma descentralizada e participativa, contando com a participação do poder público, dos usuários e das comunidades. A lei também prevê que em situações de escassez o uso prioritário da água é para consumo humano e para a dessedentação de animais.

Outro marco importante na gestão dos recursos hídricos do país foi a Lei Federal Nº 9.984 de 2000, que dispõe sobre a criação da Agência Nacional de Águas (ANA). Em que fica a cargo da ANA implementar a PNRH e coordenar o SINGREH, com o intuito de fiscalizar o uso de recursos hídricos no país.

Quanto as legislações específicas sobre as águas subterrâneas no território brasileiro, vale destacar a Resolução Nº 396/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que dispõe prioritariamente sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. Essa mesma Resolução também trata das condições e da classificação das águas subterrâneas.

Tratando-se de valores máximos permitidos (VMP) em relação a parâmetros físico-químicos e biológicos para águas utilizadas para o abastecimento foi instituída no Brasil a Nº Portaria 1.469/2000 que tinha por princípio incorporar o que havia de mais recente no conhecimento científico em termos de tratamento de água, controle e vigilância da qualidade de água para consumo humano. Revogada posteriormente pela Portaria Nº 518/2004 e a sua mais recente versão, a Portaria Nº 2.914/2011 buscava a compatibilização e o atendimentos dos parâmetros microbiológicos e físico-químicos da água, está última agora revogada pela Portaria de Consolidação Nº 5 de 28 de setembro de 2017.

Atualmente, a Portaria de Consolidação Nº 5 de 28 de setembro de 2017 em seu anexo XX, regulamenta a potabilidade das águas brasileiras e estabelece a legislação para 27 agrotóxicos em águas para consumo, aplicando para cada um deles um LMR (limite máximo de resíduo) específico. Entretanto, a quantidade de compostos legislados mais

que dobrou em comparação à primeira portaria, o que representa um avanço em relação à legislação de agrotóxicos nas águas para consumo. Apesar disso, 434 ingredientes ativos estão registrados para uso no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e são regulamentados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o que representa a existência de 407 compostos que não possuem legislação estabelecida para sua presença em água (CARNEIRO et al., 2012).

Tabela 1 - Agrotóxicos analisados e respectivos valores máximos permitidos (VMP).

Parâmetro	CAS	P.R.C. 05/2017 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	S.E.S - RS 320/2014 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Atrazina	1912-24-9	2,0	-
Azoxistrobina	131860-33-8	-	-
Ciproconazol	94361-06-5	-	60
Clomazone	81777-89-1	-	-
Difenoconazol	119446-68-3	-	-
Epoxiconazol	133855-98-8	-	18
Fipronil	120068-37-3	-	1,2
Imazetapir	81335-77-5	-	1.500
Malationa	121-75-5	-	-
Metsulfurom-metílico	74223-64-6	-	60
Penoxsulan	219714-96-2	-	-
Piraclostrobina	175013-18-0	-	-
Pirimicarbe	23103-98-2	-	-
Profenófos	41198-08-7	60	-
Propanil	709-98-8	-	-
Propiconazol	60207-90-1	-	-
Simazina	122-34-9	2	-
Tiabendazol	148-79-8	-	-

Nota: (CAS) Chemical Abstracts Service; (PRC) Portaria de Consolidação; (SES) Secretaria de Estado e Saúde – Rio Grande do Sul; Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

## 2.5 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS

Devido aos baixos níveis permitidos pelos órgãos reguladores e a natureza da matriz onde os agrotóxicos se encontram, são necessárias técnicas de preparo de amostra eficientes, que atinjam detecções em níveis traço, empreguem menor quantidade de solvente, que sejam rápidas e fáceis de executar (NAGARAJU; HUANG, 2007; PICÓ et al., 2007).

Análises de resíduos de agrotóxicos em água são difíceis, uma vez que esses compostos ocorrem em concentrações extremamente baixas, possuem diferentes propriedades físico-químicas, e geralmente estão presentes altas concentrações de compostos interferentes (LANÇAS, 2005). É necessário então, um pré-tratamento da amostra, pois caso as interferências não sejam removidas estas poderão afetar, além da identificação, também a quantificação (LANÇAS, 2004a). O pré-tratamento pode incluir o isolamento e a pré-concentração dos analitos.

Uma das técnicas mais usadas no preparo de amostras complexas é a Extração Líquido-Líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*), porém sua aplicação é tediosa, requer grandes volumes de solventes orgânicos, apresenta custo elevado e é de difícil automação.

Visando eliminar esses problemas, em 1970, foi introduzida, a Extração em Fase Sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*) (LANÇAS, 2004a), onde os analitos contidos na matriz aquosa são retidos após passarem por um cartucho contendo sorvente e um solvente orgânico seletivo é geralmente utilizado para eluir os analitos (BARRIONUEVO, 2001). É uma técnica bastante empregada para pré-concentração de agrotóxicos.

### 2.5.1 Extração em fase sólida

A SPE é uma técnica de separação líquido-sólido baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão. É usualmente empregada com o propósito de isolar um ou mais analitos presentes em uma matriz complexa para posterior análise por intermédio do uso de um método instrumental (LANÇAS, 2004a). É uma técnica atrativa para isolamento e pré-concentração de agrotóxicos, onde normalmente a

amostra aquosa é percolada por um cartucho recheado contendo o sorvente, onde os analitos são retidos e depois eluídos com uma pequena quantidade de solvente orgânico (FRITZ; MACKA, 2000; RIAL-OTERO et al., 2007). O principal mecanismo de retenção é a partição, devido às interações apolares entre as ligações C-H do grupo C18 e C-H do analito (LISKA, 2000; PICÓ et al., 2007).

A instrumentação básica empregada em SPE é extremamente simples, podendo, porém, ser sofisticada, dependendo do problema a ser resolvido e do grau de automação desejado (LANÇAS, 2004a).

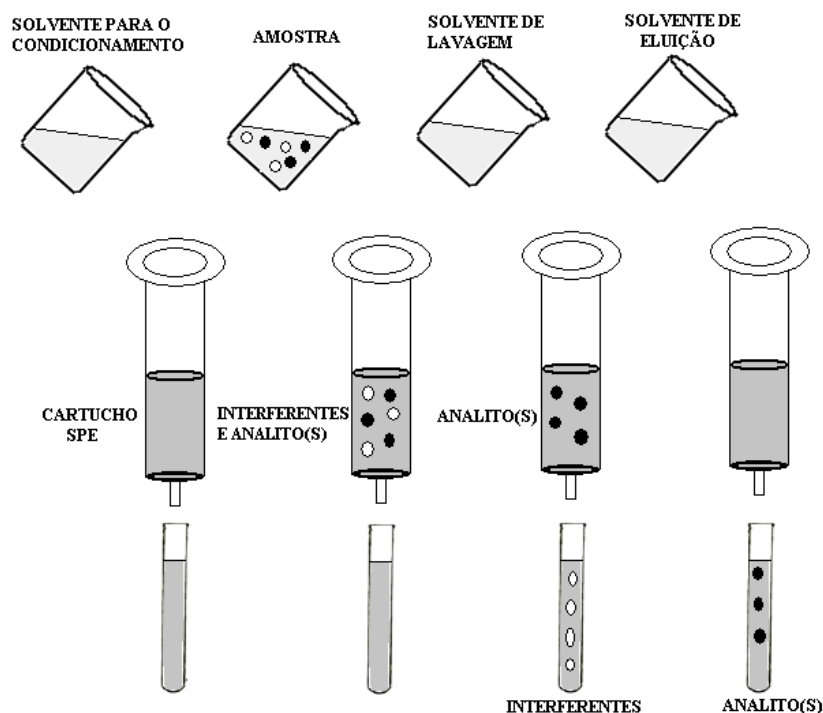
Existem vários procedimentos de tratamento de amostra por SPE, que variam no emprego de diferentes tipos de sorventes, no volume de amostra, assim como no volume de solvente para ativação dos cartuchos e de eluição dos analitos (FARIA, 2004).

A escolha do sorvente é um passo importante na SPE, onde se deve levar em conta as informações a respeito do analito, a natureza da matriz e o conhecimento das impurezas a serem eliminadas (LANÇAS, 2004a).

O sorvente mais popular para extração de agrotóxicos em água possui o grupo octadecil (C18) ligado à sílica. Fases sólidas como C8, C18, carbono grafitizado, resina trocadora iônica, e materiais poliméricos (estireno divinil-benzeno), comercializados em cartuchos e discos, são os sorventes mais usados em SPE, para pré-concentração e etapa de limpeza das amostras aquosas (D'ARCHIVIO et al., 2007). Em análises ambientais, particularmente no isolamento e pré-concentração de agrotóxicos em águas, o uso de sorventes hidrofóbicos não seletivos, como C18 e estireno divinil-benzeno são os mais adequados. Essas fases podem diferenciar e isolar o analito de compostos interferentes presentes nas amostras, sendo comum a remoção de compostos interferentes na matriz antes das análises cromatográficas (TRAN et al., 2007).

As etapas típicas da SPE incluem o condicionamento do sorvente (ativação do sorvente), percolação da amostra (sorção dos analitos no sorvente), lavagem e quando necessário uma etapa de limpeza (*clean up*) para remoção dos compostos interferentes e dessorção dos analitos com o solvente apropriado (PICHON, 2000; LANÇAS, 2004a). A Figura 2 ilustra estas etapas, que devem ser otimizadas de forma a obter-se uma recuperação máxima.

Figura 2 - Etapas envolvidas na SPE: condicionamento do sorvente, adição da amostra, remoção dos interferentes e eluição do analito.



Fonte: LANÇAS (2004a)

O condicionamento do cartucho destina-se a ativar o sorvente, e o solvente a ser utilizado nessa etapa dependerá principalmente do material a ser ativado (C8, C18, CN, sílica,  $\text{NH}_3$ , entre outros) (LANÇAS, 2004a). O condicionamento pode servir também para eluir alguma impureza presente no cartucho (FRITZ; MACKA, 2000).

A percolação da amostra tem como objetivo a concentração dos analitos ou “enriquecimento”, e é feita passando através do cartucho, um grande volume de amostra a fim de reter o analito, deixando passar o restante da amostra e os interferentes (LANÇAS, 2004a). O pH da amostra pode ser crítico para obtenção de uma retenção adequada dos agrotóxicos no sorvente. Por isso, em alguns casos, o ajuste do pH da amostra é necessário para que os agrotóxicos permaneçam na forma adequada para aumentar sua retenção na fase sólida (VEJA et al., 2005; SHOMAR et al., 2006; BORTOLUZZI et al., 2007).

A velocidade de aplicação da amostra é importante e pode ser ajustada, controlando-se o vácuo ou a pressão aplicada durante a etapa de adição da amostra. Para pequenos volumes de amostra, esta etapa pode ser realizada somente com o auxílio da gravidade (LANÇAS, 2004a).

A etapa de limpeza é fundamental para eliminar compostos provenientes da matriz, os quais podem interferir no método analítico. Pode-se utilizar solventes com força de eluição intermediária para eluição de impurezas antes do analito ser eluído. Esses solventes são denominados “solventes de lavagem” (*wash solvent*), e usa-se um solvente que não possua força suficiente para remover o analito do material de empacotamento. O uso desses solventes é necessário quando, particularmente tratando-se de matrizes complexas, é necessário eliminar as impurezas retidas na fase sólida juntamente com os analitos (LANÇAS, 2004a). Diversos solventes de lavagem podem ser usados, mas quando se trata da extração de agrotóxicos em amostras aquosas, usa-se principalmente água ultrapura (TRAN et al., 2007) ou uma mistura de uma pequena porcentagem de metanol com água ultrapura (D’ARCHIVIO et al., 2007).

Uma vez que os agrotóxicos são retidos nos cartuchos, eles são então eluídos com um solvente orgânico. Na eluição, os analitos são removidos do sorvente, e retornam para a fase líquida adequada para a análise. O ideal é eluir em um pequeno volume de eluente, de forma que a solução coletada já se encontre em concentração apropriada para a análise. Quanto menor o volume de eluição, maior o fator de pré-concentração. É importante a escolha do eluente, pois ele deve eluir os analitos e minimizar a eluição de interferentes que não tenham sido eliminados na etapa anterior, por estarem muito retidos no material de empacotamento. Normalmente elui-se de forma que o analito coletado esteja bem mais concentrado que na amostra original. Este tipo de procedimento é muito comum na análise de amostras de interesse em química ambiental, onde, usualmente, o poluente encontra-se extremamente diluído (FRITZ; MACKA, 2000; LANÇAS, 2004a).

A escolha do solvente de eluição é um parâmetro importante e está diretamente relacionada com a polaridade do agrotóxico e o sorvente usado na SPE. Entre os solventes que têm sido utilizados, estão acetonitrila (PALMA et al., 2004; CARABIAS-MARTÍNEZ et al., 2004), metanol (TRAN et al., 2007; GATIDOU et al., 2005; PRIMEL et al., 2005), acetona (BRUZZONITI et al., 2006), acetato de etila (GUZZELLA; POZZONI; GIULIANO., 2006), hexano (SHUKLA et al., 2006); e as misturas de: metanol-acetonitrila (D’ARCHIVIO et al., 2007; IRACE-GUIGAND et al., 2004), acetato de etila-diclorometano (RISSATO et al., 2004); metanol-acetona (RODRIGUES et al., 2007); e metanol-metil terbutil éter (SHOMAR et al., 2006).

Os cartuchos de SPE são oferecidos em diversos volumes, e empacotados com diferentes quantidades de fase sólida. A escolha do volume e da massa de fase estacionária depende de vários fatores, entre os quais o volume de amostra a ser extraída, a massa do

composto de interesse presente na amostra, o grau de contaminação (interferentes) e a complexidade da matriz (LANÇAS, 2004a).

## 2.6 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

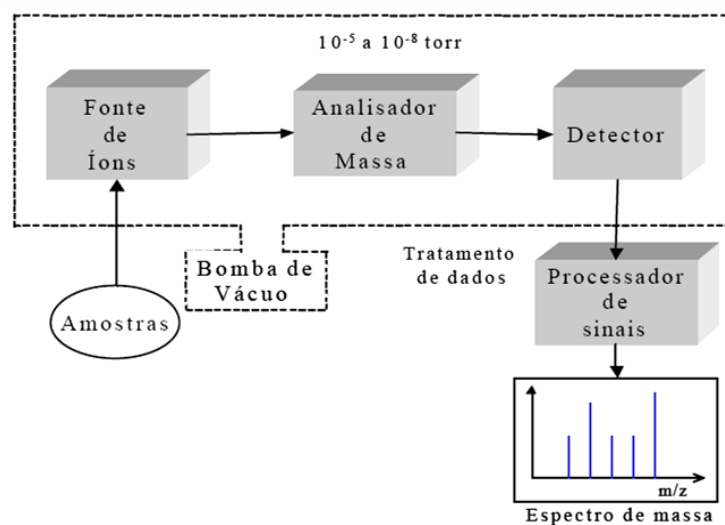
É possível atingir um elevado grau de certeza na identificação molecular pelo acoplamento de sistemas cromatográficos ou afins, a diversos espectrômetros. Embora a informação quantitativa obtida de um cromatograma seja usualmente boa, a certeza da identificação baseada apenas nos parâmetros de retenção pode ser insuficiente. As técnicas espectroscópicas proporcionam uma informação qualitativa excelente e permitem a identificação de uma substância pura. Assim, a combinação de técnicas cromatográficas e espectroscópicas oferece mais informação sobre a amostra do que é possível se obter com cada uma isoladamente (NETO; NUNES, 2003).

A espectrometria de massas é uma ferramenta que tem sido utilizada há muito tempo para a medida de isótopos e para determinar estrutura de moléculas orgânicas. É, atualmente, uma técnica poderosa de detecção para a cromatografia, pois o espectrômetro é sensível a pequenas quantidades do analito, fornece informações qualitativas e quantitativas sobre os compostos que são eluídos a partir de uma coluna, e pode distinguir substâncias diferentes com o mesmo tempo de retenção (HARRIS, 2003).

A espectrometria de massa é uma técnica usada para o estudo da razão massa/carga de átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas. Para obter um espectro de massa, as moléculas no estado gasoso ou as espécies dessorvidas a partir de fases condensadas são ionizadas. Os íons obtidos são acelerados por um campo elétrico e separados de acordo com a razão entre a sua massa e sua carga elétrica,  $m/z$  (HARRIS, 2003).

O sistema básico de um espectrômetro de massas, representado na Figura 3, é composto por: sistema de injeção da amostra, fonte de íons, analisador/separador de massas, detector e sistema de aquisição de dados.

Figura 3 - Componentes básicos de um espectrômetro de massas.



Fonte: SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE (1963).

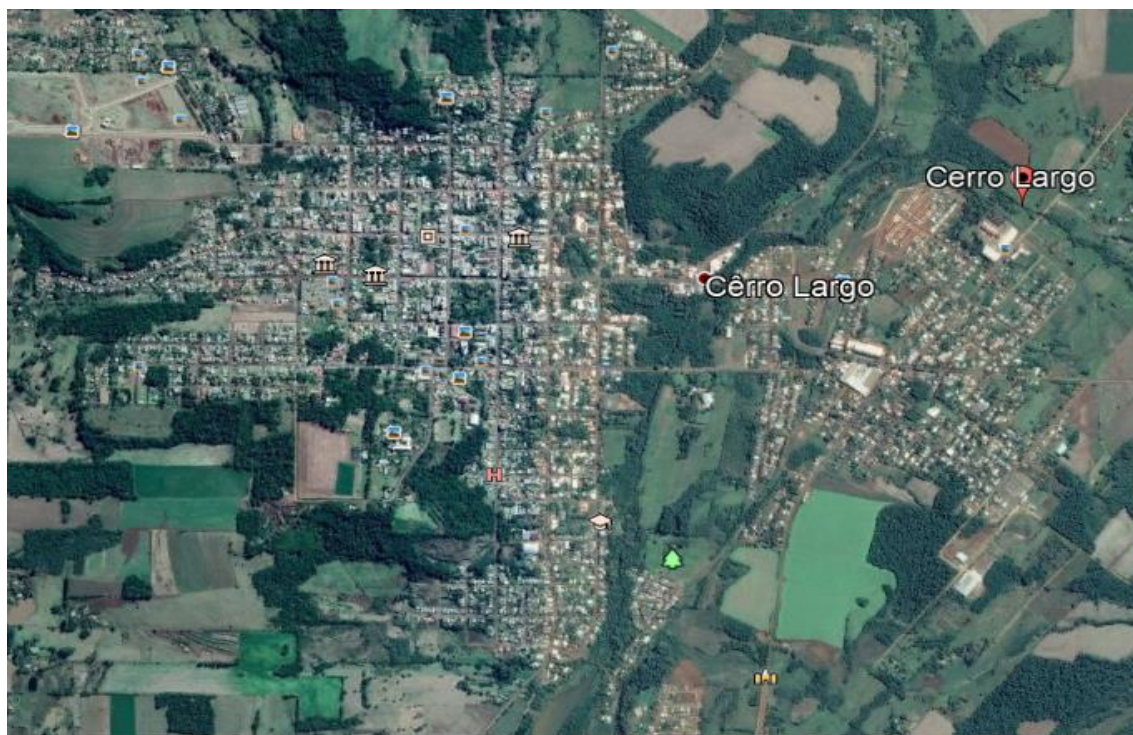
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A água de abastecimento público analisada neste estudo foi proveniente de 12 poços artesianos, localizados em 10 comunidades, as quais são: Santo Antônio; Caçador; São João Centro; São João Norte; Atolosa; São João Agrícola; Reserva; Cega; São Francisco e Sandri Moscon. O Município está localizado na Mesorregião Noroeste Rio Grandense, entre as coordenadas geográficas de latitude  $28^{\circ} 08' 49''$  sul e a uma longitude  $54^{\circ} 44' 17''$  oeste. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o município possui uma população estimada de 14.069 habitantes. Na Figura 4, é representada a vista aérea da área urbana do Município de Cerro Largo/RS.



Figura 4 - Vista aérea da área urbana do Município de Cerro Largo.

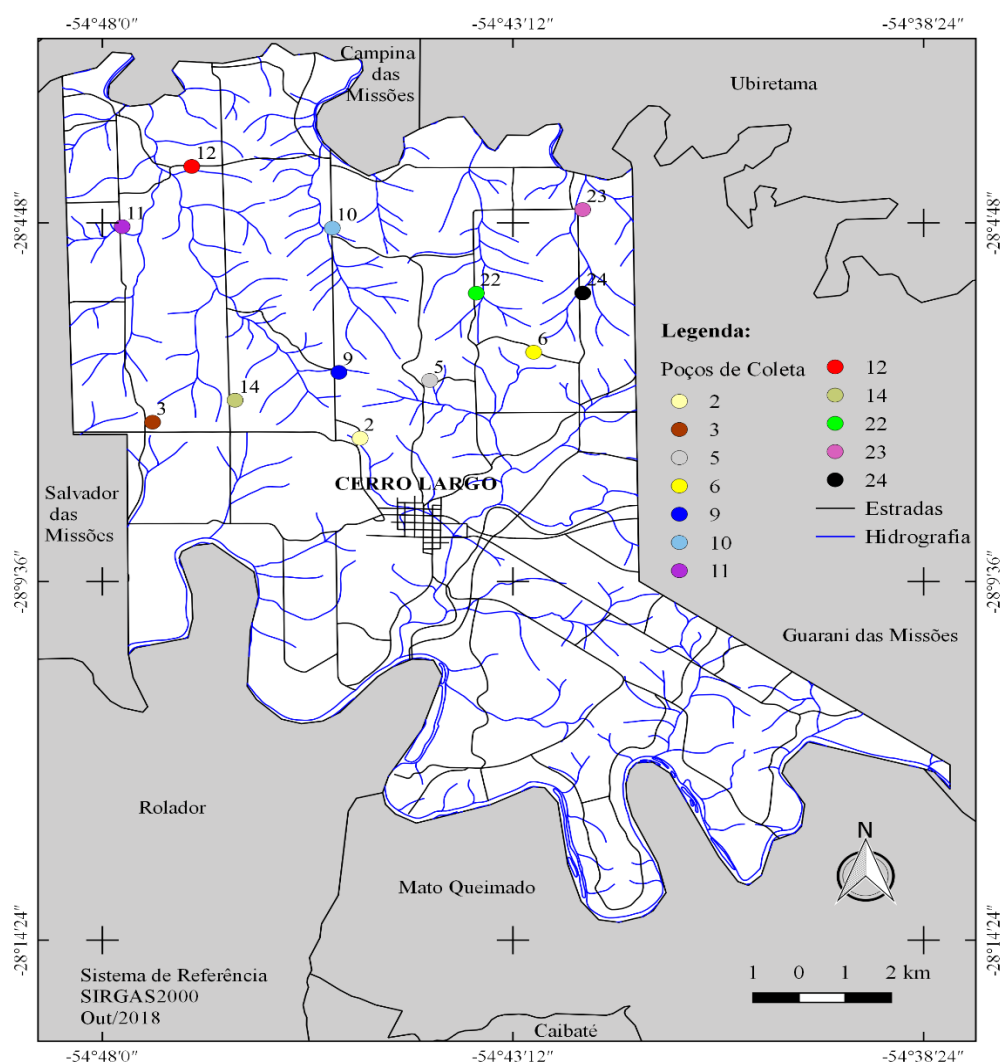


Fonte: Google Earth Pro (2018)

Os 14.069 habitantes estão divididos em 32 bairros e distritos, as quais são: Bairro Centro, Bairro Brasília, Bairro Santo Antônio, Bairro Esquina Gaúcha, Bairro Floresta, Bairro Paulinho Moscon, Bairro São Fernando, Bairro Irmão Gabriel, Bairro Santa Maria, Bairro São José, Bairro Fraternidade, Bairro Esplanada, Parque do Moinho, Vila Industrial, Vila São Francisco, Vila Santo Antônio, Vila Tremônia, Vila Atolosa, Linha Antônio Baixo, Linha Caçador, Linha Caçador Baixo, Linha Santa Barbára, Linha Reserva, Linha Santa Fé, Linha São João, Linha São João Centro, Linha Santa Cruz, Linha Marreca, Linha do Rio, Esquina Sandri Moscon, Linha Poço Preto e Linha Cega.

As comunidades rurais e urbanas utilizam exclusivamente água de sistemas alternativos coletivos de abastecimento (poços artesianos), não dependendo de fontes superficiais, o que significa que 100% da população do Município de Cerro Largo/RS depende do abastecimento por fonte de manancial subterrâneo.

Figura 5 - Mapa do Município de Cerro Largo/RS, contendo poços artesianos monitorados no estudo.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2018).

### 3.2 PLANO DE AMOSTRAGEM

A realização das amostragens foi realizada respeitando-se um período de cerca de noventa dias entre as coletas a partir da primeira, de modo a se coletar ao menos uma amostra ao longo das quatro estações do ano (outono, inverno, primavera e verão), e sendo cada uma das amostras fracionadas em quatro etapas. A primeira coleta foi realizada dia 29 de janeiro de 2018; A segunda foi realizada no dia 26 de maio de 2018; A terceira coleta foi realizada no dia 07 de agosto de 2018; A quarta coleta foi realizada no dia 03 de outubro de 2018.

As coletas foram padronizadas e realizadas conforme a ABNT NBR N° 9898/1987 e o guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos, disponibilizado pela ANA (2011). Foram coletadas amostras na saída dos poços.

O procedimento para coleta em torneiras existentes nos poços artesanais, onde foram retiradas as amostras, foi o seguinte: primeiramente abriu-se a torneira e deixou-se escorrer a água por cerca de 1 a 2 minutos a fim de retirar a água estagnada na tubulação e então foram feitas as coletas. A coleta foi realizada após a cloração, porém em muitos poços a mesma não estava funcionando pelo fato de não ter mais cloro no reservatório ou por estar com a mangueira que injeta o cloro na tubulação rompida.

Em relação as análises físico-químicas, as coletas foram feitas utilizando-se frascos âmbar de 1 L devidamente higienizados antes da coleta.

### **3.2.1 Análise das amostras**

A análise dos parâmetros em alguns poços, foram realizadas no local da coleta. Os parâmetros que não conseguiu se realizar a campo, foram armazenadas e levadas para ser analisadas no laboratório de Águas e Ecotoxicologia da UFFS *campus* Cerro Largo/RS, seguindo as metodologias listadas na tabela 2.

Para realização das análises a campo, a água foi coletada em torneiras diretamente do poço com um recipiente de Politereftalato de etileno (PET) de 20 L e em seguida inseriu-se a Sonda Multiparâmetros portátil YSI Professional Plus. As análises laboratoriais físico-químicas foram realizadas no mesmo dia em que as amostras foram coletadas, estas foram refrigeradas conforme a American Public Health Association APHA (2012).

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos analisados e respectivas metodologias de análises utilizadas.

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade Método</b>		<b>Local de análise</b>
Absorvância UV ( $\lambda$ - 254 nm)		Espectrofotométrico	LAE-UFFS
Condutividade elétrica	$\mu\text{S cm}^{-1}$	Condutimétrico	Campo
Cor	uH	Colorimétrico	Campo
Oxigênio Dissolvido	$\text{mg L}^{-1}$	Eletrométrico	Campo
pH		Potenciométrico	Campo
Sólidos Sedimentares	$\text{mg L}^{-1}$	Gravimetria	LAE-UFFS
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	Termométrico	Campo
Turbidez	uT	Turbidimétrico	Campo

Nota: (LAE-UFFS) Laboratório de Água e Ecotoxicologia da Universidade Federal da Fronteira Sul; (NMP) Número mais provável. Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

### 3.3 MATERIAS E REAGENTES

Os padrões de agrotóxicos utilizados foram de alta pureza Sigma Aldrich<sup>®</sup>. A escolha desses compostos deu-se em função do uso dos mesmos nas lavouras e também pela disponibilidade do método validade para monitoramento.

Outros materiais e reagentes utilizados foram: ácido fosfórico PA; metanol grau HPLC (99,8 %); água ultra-pura; detergente Extran; filtros de acetato de celulose 0,45  $\mu\text{m}$ ; cartuchos de C18 Strata 500  $\text{mg-3 mL}^{-1}$ ; sistema de filtração; bomba de vácuo; sistema SPE Manifold Phenomenex..

#### 3.3.1 Preparo de amostras e Determinação Cromatográfica

O procedimento de preparo de amostra assim como a determinação cromatográfica foram realizadas de acordo com o método proposto por Caldas et al (2013) do Laboratório de Águas, da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), na cidade de Cerro Largo, RS.

### 3.3.1.1 Preparo da amostra

Foi utilizada para o preparo de amostra a técnica de SPE. Para a realização da SPE, cada amostra foi separada em uma alíquota de 250 mL, sendo acidificada a pH 3 com ácido fosfórico. O cartucho com material sorvente C18, foi condicionado com 3 mL de metanol, com 3 mL de água ultrapura e 3 mL de água ultrapura pH 3. Após 250 mL da amostra são percolados em uma vazão de 10 mL min<sup>-1</sup> pelo cartucho, assim os compostos de interesse ficam adsorvidos. Na etapa de lavagem utilizou-se água ultrapura. Após os analitos foram pré-concentrados em 2 mL (2x de 1 mL) em metanol (para que possam ser analisados por meio da técnica de cromatografia líquida).

### 3.3.1.2 Método cromatográfico

O equipamento utilizado nas determinações é o Cromatógrafo Líquido Shimadzu LC-MS 2020, como fonte de ionização por ESI, analisador de massa tipo Quadruplo e sistema de aquisição de dados LabSolutions, o mesmo se encontra no laboratório de química instrumental, sala 107 da Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Cerro Largo.

A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna analítica Varian com C18 (50 mm x 2,0 mm d.i x 2,8 µm). A temperatura do forno da coluna foi de 30 ° C e a fase móvel foi composta por: (A) água ultrapura e (B) metanol, ambos com ácido fórmico 0,1 % e formiato de amônia 5 mmol L<sup>-1</sup>. O modo de eluição foi isocrático com, 80 % B e 20 % de A, numa vazão de 0,1 mL min<sup>-1</sup>. O tempo total de corrida é de 11 min.

Figura 6 - Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência acoplado a Espectrometria de Massa Shimadzu LC-MS 2020



Fonte: Próprio Autor (2018)

### 3.3.1.3 Validação de métodos cromatográficos

A garantia da qualidade e confiabilidade dos resultados de um método analítico é essencial na análise química, especialmente para contaminantes a nível de ng ou  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Portanto, a validação do método cromatográfico se faz necessária. Nesse trabalho foi utilizado as principais figuras de mérito sugeridas por agências reguladoras como ANVISA e INMETRO, sendo esses: linearidade, limite de quantificação, exatidão (recuperação), precisão (repetitividade e precisão intermediária).

## 3.4 ANÁLISES DOS DADOS

Os resultados obtidos durante o estudo foram organizados em gráficos e tabelas, e interpretados de acordo com as especificidades de cada parâmetro, sempre que possível comparando os valores obtidos com os exigidos pela Portaria de Consolidação N°/2017 5

do MS, para os demais parâmetros não considerados na Portaria de Consolidação N° 5, foram analisados de acordo com valores encontrados na Portaria SES N° 320/2014.

## 4 RESULTADOS E DISCUSÕES

Para atendimento dos objetivos estabelecidos no presente trabalho, foram realizadas análises da água subterrânea que abastecem dez comunidades rurais do Município de Cerro Largo/RS, com a finalidade de monitorar a potabilidade da água ao longo do ano. Os resultados descritos, estão divididos de acordo com os pontos de amostragem e suas respectivas estações do ano.

### 4.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Os valores de linearidade obtidos através do coeficiente de correlação (R) e determinação ( $R^2$ ) das curvas analíticas demonstraram que o método é linear com valores acima de 0,99 para todos analitos, os valores podem ser vistos na tabela 3.

Os limites de quantificação do método foram determinados através da relação sinal ruído (S/R), sendo considerado os limites para cada analito, os valores 10 vezes a relação S/R. Esses foram inseridos com os menores níveis das curvas analíticas e podem ser observados na tabela 3

A exatidão e precisão foram determinadas por meio dos cálculos de recuperação (R%) e desvio padrão relativo (RSD %), respectivamente, em três níveis de concentração,  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ , os quais foram denominados como nível 1, 2 e 3. O nível 1 é menor valor dentro do limite máximo de quantificação (LOQ) para todos analitos, o segundo e o terceiro são duas e dez vezes esse valor. Esses valores foram escolhidos para testar a eficiência do método em diferentes faixas da curva de calibração.

Um método é considerado exato quando os valores de recuperação (equação 1) estão entre 70-120 % e precisão (em termos de repetitividade) quando os valores RSD (equação 2) forem menores que 20 %. A maioria dos agrotóxicos estudados apresentaram valores de recuperação entre 70-120 % e RSD menor que 20 %, exceto fipronil que apresentou recuperações fora da faixa nos níveis 1 e 2 (168 e 126 %, respectivamente), metsulfurom-metílico no nível 2 (126 %) e azoxistrobina no nível 3 (61 %). Para determinar a precisão intermediária, foram comparados os resultados em dois dias diferentes, no nível 2. Os valores de RSD foram menores que 20 % para maioria dos

analitos, exceto para pirimicarbe (32 %), profenofós (23 %) e tiabendazol (25 %), no entanto, como no momento de análise a variação foi menor que 20 % esses puderam ser usados para a quantificação. Para tanto, utilizou-se da Equação 1 e 2.

Equações:

$$\text{Recuperação (\%)} = \left( \frac{c_1 - c_2}{c_3} \right) \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que: C1= concentração do analito na amostra fortificada; C2= concentração do analito na amostra não fortificada; C3= concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

$$\text{RSD(\%)} = \frac{s}{\bar{x}_m} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Em que: S = estimativa do desvio padrão absoluto; Xm= média das medidas em replicatas (n=9, 3replicatas injetadas em triplicata).



Tabela 3 – Curvas de calibração e linearidade dos agrotóxicos analisados, com suas respectivas razão massa/carga, modo de ionização e tempo de detenção .

Nome do Composto	Massa/carga Monitorada	Modo ESI	Tempo de Retenção	Equação da curva de calibração	R <sup>2</sup>	R
Atrazina	216	+	3,8	$Y = (279769)x + (3,68139 \wedge 0,06)$	0,99717	0,99858
Atrazina D5	221	+	3,8	$Y = (379207)x + (1,0984 \wedge 0,06)$	0,99346	0,99718
Azoxistrobina	404	+	3,5	$Y = 330031x + 6,59733 \wedge 0,06$	0,99260	0,99629
Ciproconazol	292	+	4,4	$Y = 204979x + 1,71711 \wedge 0,06$	0,99626	0,99813
Clomazona	240	+	2,55	$Y = (129361)x + 2,90904 \wedge 0,06$	0,99664	0,99832
Difenoconazol	406	+	7,2	$Y = (126035)x - 456794$	0,99686	0,99843
Epoxiconazol	330	+	4,8	$Y = (109895)x - 30997,2$	0,99689	0,99844
Fipronil	435	-	4,5	$Y = (40590,4)x - 428853$	0,99490	0,99745
Imazepir	290	+	2,9	$Y = (714570)x + 4,46486$	0,99704	0,9985195
Malationa	331	+	4,2	$Y = (356100)x + 1,97352 \wedge 0,06$	0,99280	0,99639
Metsulfuron	380	-	4,5	$Y = (1466,38)x - 27455,0$	0,99436	0,99718
Penoxsulam	482	-	3	$Y = (5371,60)x - 42102,4$	0,99609	0,99803
Piraclostrobina	388	+	6,1	$Y = (951805)x - 19666,7$	0,99215	0,99607
Pirimicarb	239	+	2,5	$Y = (723530)x + 8,17631 \wedge 0,06$	0,99161	0,99579
Profenofos	373	+	3,7	$Y = (29474,8)x - 82452,4$	0,99683	0,99841
Propanil	219	+	6,1	$Y = (9509,29)x + 235997$	0,99370	0,99684
Propiconazol	342	+	9,1	$Y = (4,49577 \wedge 0,06)x + (5,06409 \wedge 0,06)$	0,99058	0,99528
Simazina	202	+	3,4	$Y = (257513)x + 1,09797 \wedge 0,06$	0,99187	0,99593
Tiabendazol	292	+	2,4	$Y = (121673)x + 4,40634 \wedge 0,06$	0,99473	0,99736

Nota: (ESI) Modo de ionização; (R) Coeficiente de correlação; (R<sup>2</sup>) Coeficiente de determinação;

Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

## 4.2 MONITORAMENTO DA ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

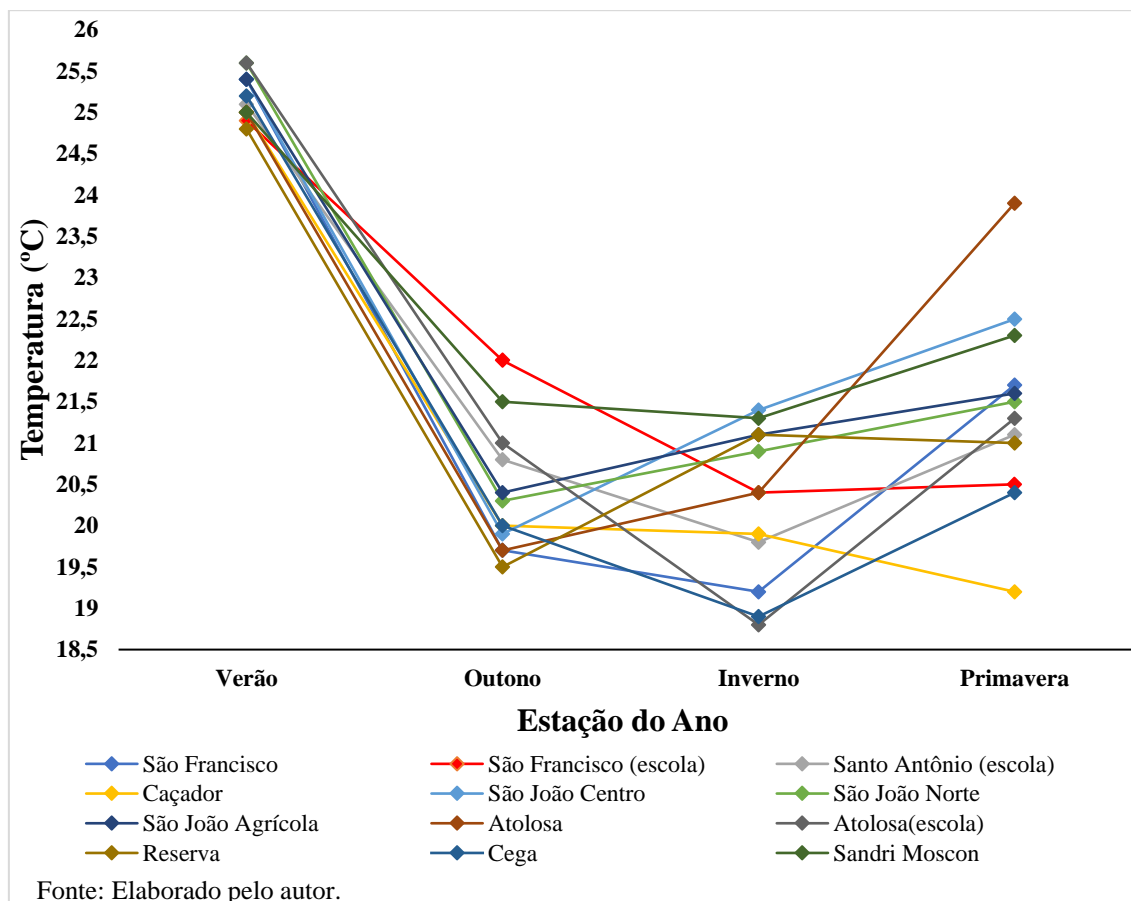
Os parâmetros físico-químicos monitorados correspondem a: absorvância, condutividade elétrica, cor, oxigênio dissolvido, pH, sólidos sedimentares, temperatura e turbidez os quais foram monitorados nas diferentes estações do ano.

### 4.2.1 Temperatura

De acordo com a Figura 7, observa-se que a temperatura das águas, mantiveram se praticamente constantes, com uma variação de 24,8 a 25,6 °C no verão, uma variação no outono de 19,5 a 22,0 °C, uma variação de 18,8 a 21,3 °C no inverno e uma variação de 19,2 a 23,9 °C na primavera. Como esperado, as temperaturas foram menores no inverno, entretanto apresentando pequena amplitude. A baixa variação de temperatura

pode ser atribuída ao fato de as águas subterrâneas não possuírem uma amplitude térmica diária e mensal elevada, isso ocorre devido a disposição de camadas de rocha e solo acima do lençol freático, que protegem as mesmas do contato direto com o ar atmosférico (MARION, 2007).

Figura 7 - Valores de temperatura da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS.



A Portaria de Consolidação N° 5 do MS não estabelece nenhum limite ou intervalo de temperatura da água para consumo humano. Entretanto, é um parâmetro importante a se considerar da água potável, visto que alterações de temperatura podem desencadear mudanças nos processos físicos, químicos e microbianos no ambiente subterrâneo, influenciar na velocidade de reações químicas, nas atividades metabólicas e na solubilidade de substâncias e, conseqüentemente afetar a qualidade das águas subterrâneas (MS, 2006; SARVER, 2010; HÄHNLEIN et al., 2013).

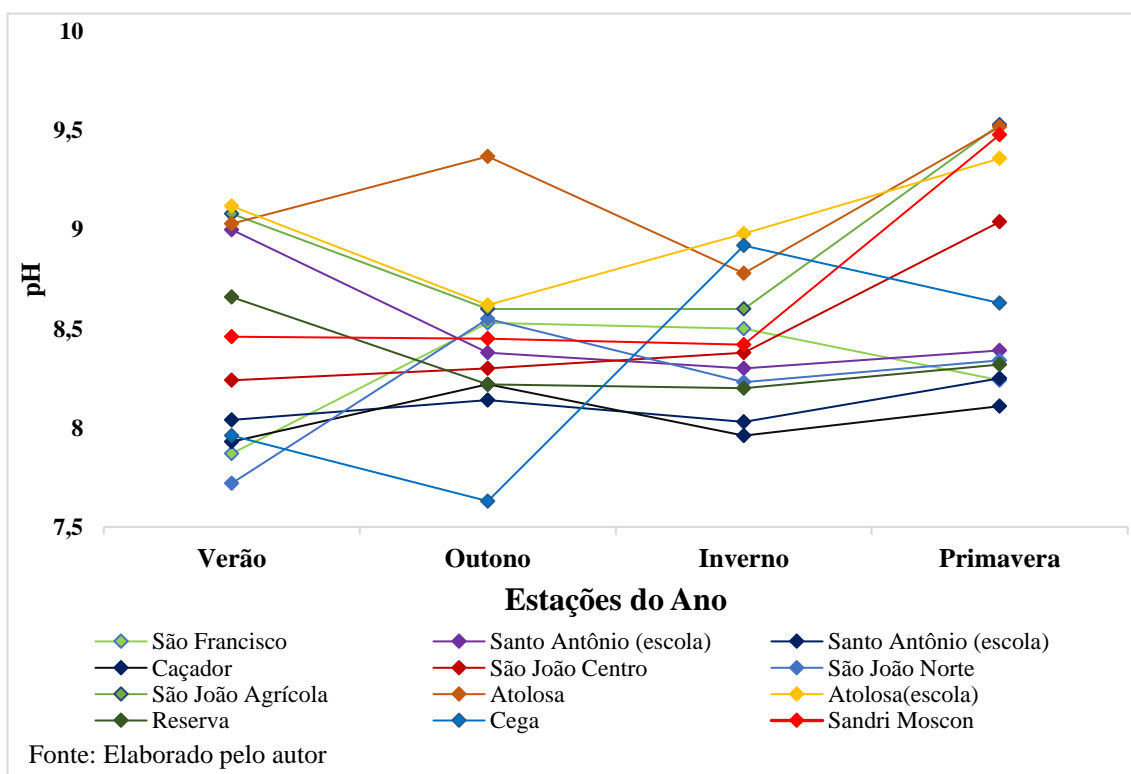
Um aumento demasiado de temperatura pode provocar o crescimento de microrganismos e gerar problemas com gosto e odor, o que pode provocar um reflexo

direto na aceitabilidade, pois a água fresca é, geralmente, mais palatável que a quente (WHO, 2011).

#### 4.2.2 Potencial hidrogeniônico

Na Figura 8, observa-se que os valores de pH se situaram em um intervalo de valores próximos a neutralidade até valores básicos, variando de 7,72 a 9,12 no verão e nas estações de outono, inverno e primavera variando, respectivamente, entre 7,63 e 9,37, entre 7,96 e 8,98 e entre 8,11 e 9,52. Dessa forma, apresentando na primavera uma medida acima do limite estabelecido pela Portaria de Consolidação Nº 5 do MS, que determina uma variação entre 6 a 9,5, sendo esta desconformidade observada para a comunidade Atolosa.

Figura 8 - Valores de pH da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS.



Para CETESB (2016) o pH é um parâmetro muito importante no monitoramento do saneamento ambiental. Valores de pH ácidos podem estar relacionados a presença de MO na água (MAROTTA et al., 2008), e valores abaixo de 6,5 podem afetar o organismo

humano de acordo com Gupta et al. (2017), enquanto que águas mais alcalinas podem conferir gosto mais salgado às águas e provocar distúrbios na pele e nos olhos.

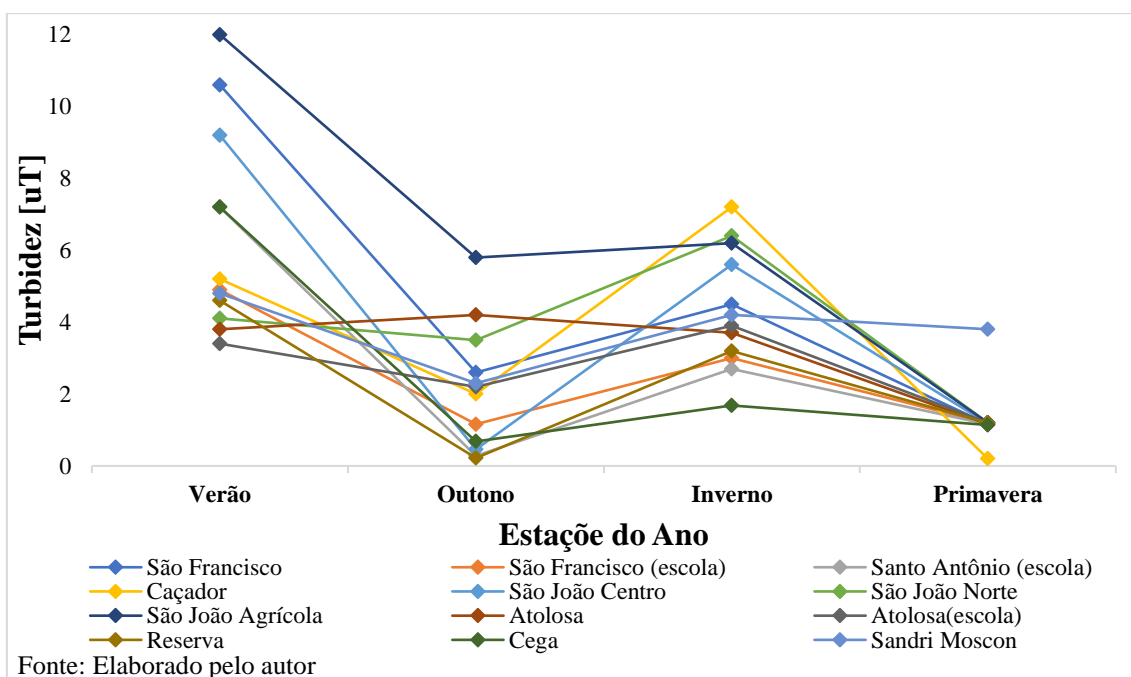
Para Leo e Dekkar (2000) e Adarsh e Mahantesh (2006), pHs ácidos podem interromper a produção de vitaminas e minerais no corpo humano, por outro lado, valores acima de 8,5 podem causar sabor mais salgado na água.

Os valores de pH tendendo a alcalinidade podem possuir alguma relação com a localização hidrogeológica do município, pois, de acordo com o mapa hidrogeológico do Rio Grande do Sul, a região pertence ao Sistema Aquífero Serra Geral, que possui grande ocorrência de minerais como cálcio, sódio e magnésio, sendo que estes íons podem refletir na elevação de alcalinidade de uma água.

#### **4.2.3 Turbidez**

Na Figura 9, observa-se que na estação do verão, 50 % das amostras encontram-se acima do estabelecido pela PRC N° 5 do MS que é de 5 uT, com valores variando de 3,4 a 12 uT e valores dentro do permitido no outono exceto no poço localizado na linha São João Agrícola, os valores variaram de 0,22 a 5,8 uT, na estação do inverno pouco mais de 30 % encontraram-se acima da legislação variando de 1,68 a 7,2, na estação da primavera os valores mantiveram-se abaixo do limite máximo permitido pela PRC N° 5 do MS variando entre 0,2 a 3,8.

Figura 9 - Valores de turbidez da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS.

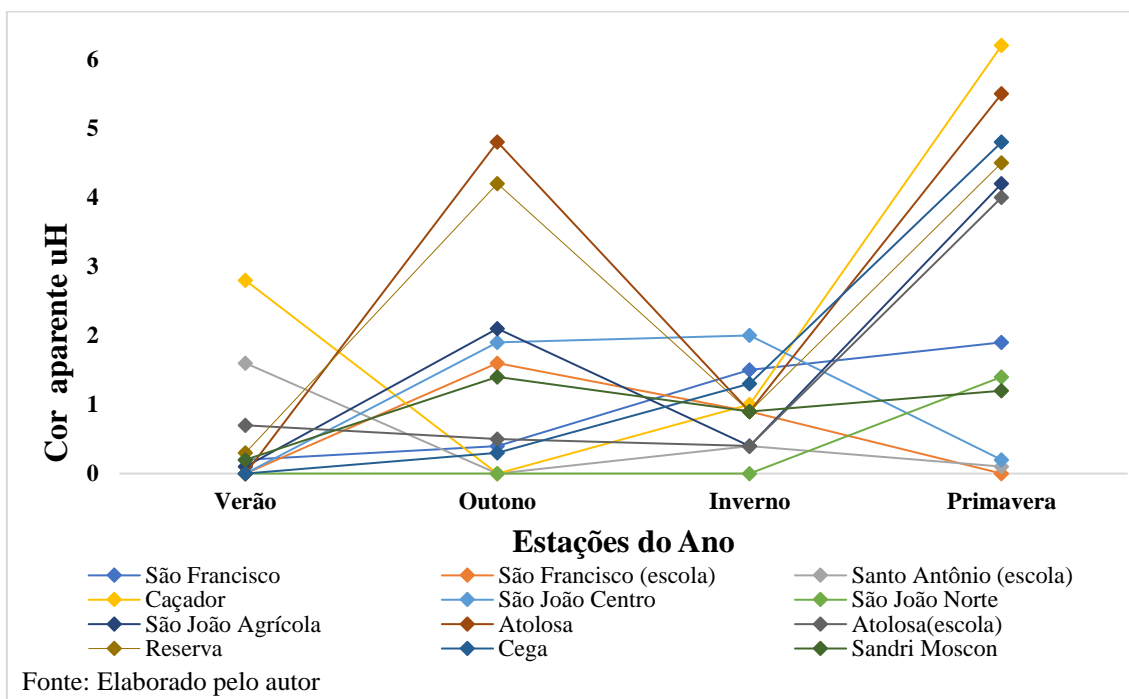


Embora a turbidez não seja necessariamente uma ameaça para a saúde, ela pode servir como um bom indicador, visto que valores elevados estão associados há microrganismos causadores de doenças, como alguns tipos de vírus, parasitas e bactérias que podem desencadear problemas de saúde como náuseas, cólicas e diarreia (USEPA, 2017).

#### 4.2.4 Cor Aparente

Conforme apresentado na Figura 10, os resultados para cor aparente, encontram-se abaixo do limite estabelecido para água potável pela PRC N° 5 do MS. Os valores variaram entre 0 e 2,8 uH na estação de verão e entre 0 a 4,8 e 0 a 2 uH, respectivamente, nas estações de outono e inverno, já na primavera variaram de 0 a 6,2 uH. Sendo que o limite máximo estabelecido pela portaria é de 15 uH.

Figura 10 - Valores de cor aparente da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS.

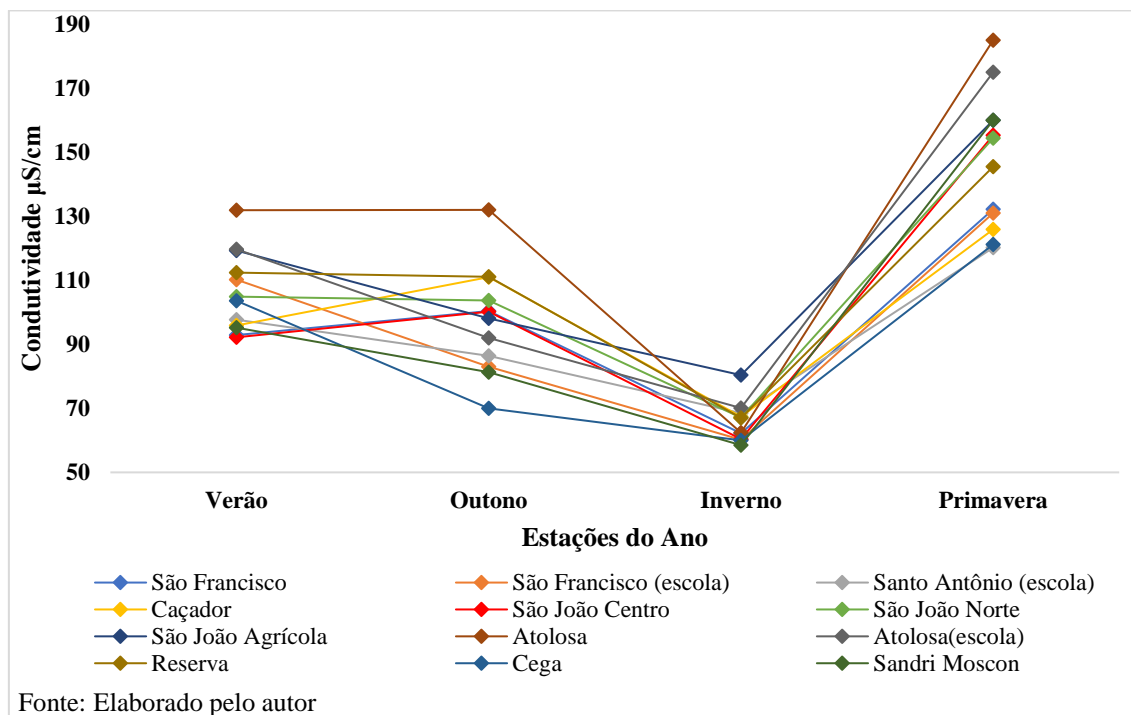


A água potável não deve apresentar nenhuma cor aparente visível, a cor aparente de uma água geralmente é devido à presença de sólidos dissolvidos, principalmente de material coloidal orgânico e inorgânico (CETESB, 2009).

#### 4.2.5 Condutividade Elétrica

Os valores de condutividade elétrica apresentaram uma variação de 92,2 a 131,9  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  no verão, de 70 a 132  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  no outono, na estação do inverno de 58,5 a 80,4  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e variando entre 120,2 a 185  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  conforme pode ser visualizando na Figura 11. Para Cetesb (2009), a condutividade elétrica se eleva quando são adicionados sólidos dissolvidos, e valores elevados podem indicar características corrosivas na água.

Figura 11 - Valores de condutividade elétrica da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS.



A elevação dos valores de condutividade, principalmente na primavera podem estar relacionados com o aumento do valor de sólidos totais, visto que são compostos tanto pelos sólidos dissolvidos, quanto pelos sólidos suspensos, por se tratar de estação mais chuvosa.

Estudos realizados por Raju et al. (2015) apresentaram valores de condutividade elétrica onde variaram de 77,3 a 1368  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , e sugerem que a contribuição seja prioritariamente dos íons provenientes do desgaste mineral e de atividades antropogênicas. Onde os mesmos teriam origem nos resíduos avícolas e bovinos, da aplicação de fertilizantes e da contribuição de esgotos. As águas analisadas também podem apresentar contribuição de algumas destas fontes, visto que os poços se encontram nas proximidades de atividades agrícolas e/ou pecuárias, além de que nessas comunidades os efluentes domésticos são descartados em fossas negras ou sépticas (Figuras 12 e 13).

Figura 12 - Poço de captação de água subterrânea localizado próximo a área agrícola, comunidade da linha Caçador.



Fonte: Próprio Autor.



Figura 13 - Poço de captação de água subterrânea localizado em meio a atividade pecuária, comunidade São João Norte.



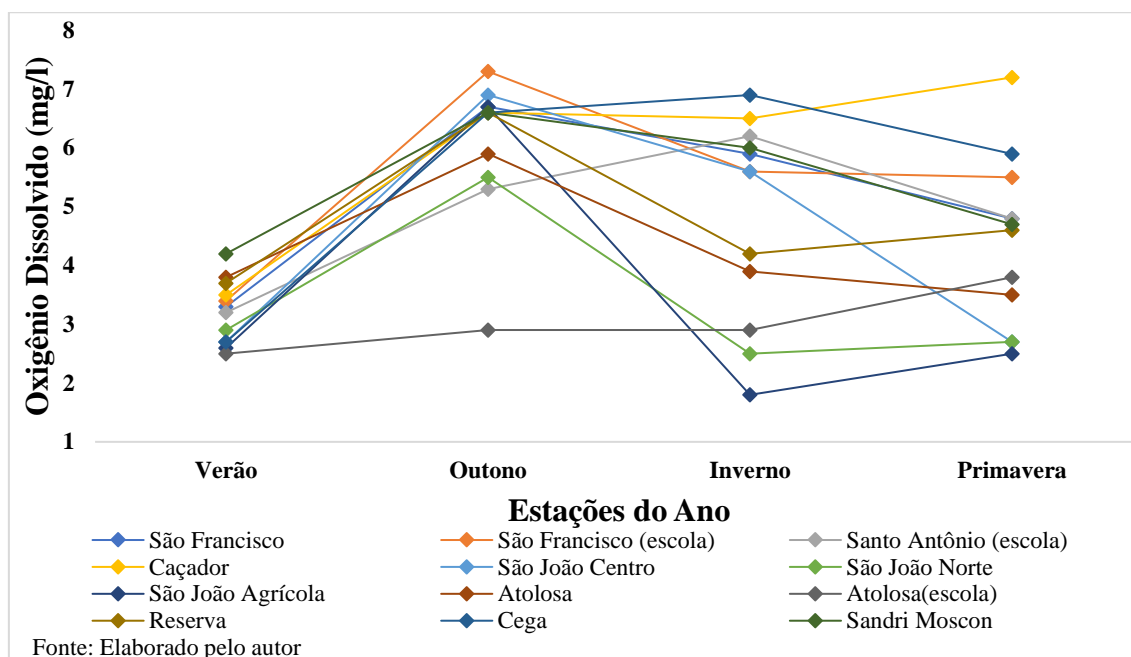
Fonte: Próprio Autor.

#### 4.2.6 Oxigênio Dissolvido

O OD não é um parâmetro listado pela Portaria de Consolidação N° 5/2017 do MS como indicador de potabilidade das águas. Entretanto, Tomić et al. (2017) consideram o OD um parâmetro de extrema relevância da qualidade da água, pois indica diretamente o estado e a capacidade do ecossistema em sustentar a vida aquática.

Conforme a Figura 14, pode-se verificar que o parâmetro OD variou de 2,5 a 4,2- $\text{mg-L}^{-1}$  no verão, variou, no outono, entre 2,9 a 7,3  $\text{mg-L}^{-1}$ , no inverno, variou de 1,8 a 6,9  $\text{mg-L}^{-1}$  e na primavera variou entre 2,5 a 7,2  $\text{mg-L}^{-1}$ .

Figura 14 - Valores de oxigênio dissolvido da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS.



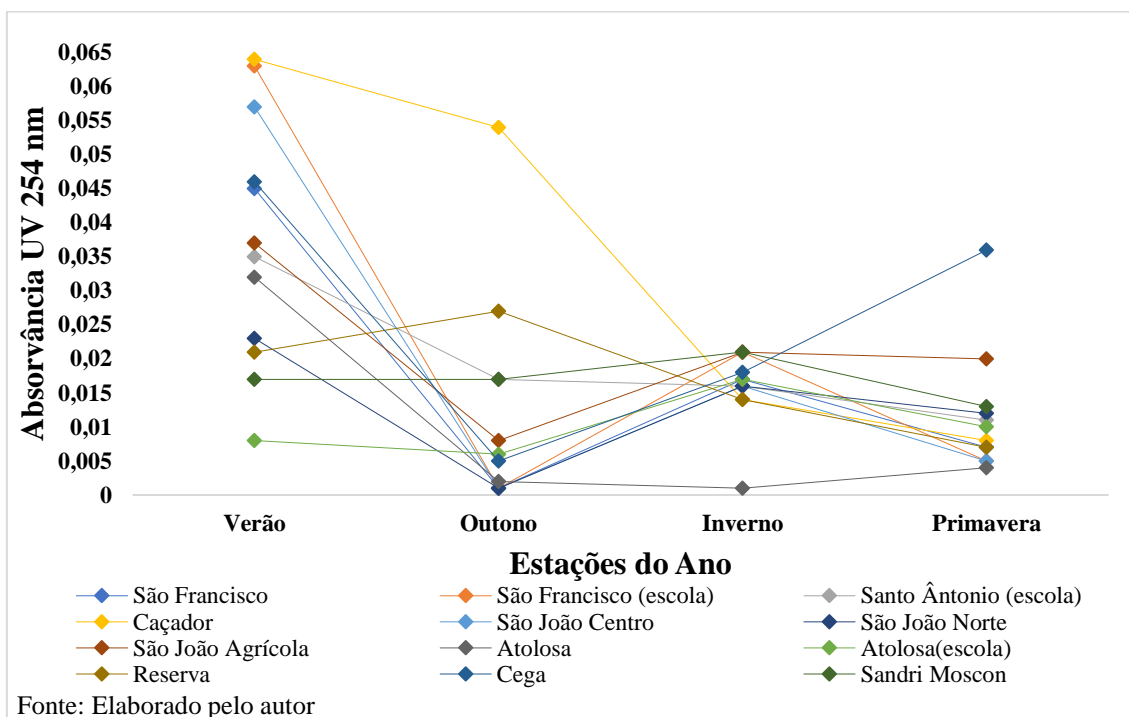
Conforme destacam Patil e Patil (2010), diminutos valores de OD são indícios fortes de contaminação por matéria orgânica. O OD não é considerado pela Portaria do MS como um parâmetro de potabilidade das águas, entretanto, para o MS (2006), são necessários teores mínimos de 2 a 5 mg L<sup>-1</sup> para manutenção da vida aquática aeróbia. De acordo com a Resolução N° 357/2005 do CONAMA estabelece que para águas doces classe 1, o teor de OD não deve ser menor a 6 mg L<sup>-1</sup>. Esses valores mínimos não foram respeitados por nenhum poço na estação do verão, no outono os poços de Santo Antônio, São João Norte e Atolosa estiveram abaixo do estabelecido, na estação do inverno os poços de São Francisco, São João Centro, São João Norte, São João Agrícola, Atolosa e Reserva também estiveram abaixo do valor mínimo, na primavera apenas o poço da linha Caçador esteve acima de 6 mg L<sup>-1</sup>

#### 4.2.7 Absorvância UV ( $\lambda - 254 \text{ nm}$ )

Como pode ser visto na Figura 15, a absorvância no comprimento de onda de 254 nm variou de 0,008 a 0,064 na estação do verão, já no outono, variou entre 0,001 a 0,054 nm, no inverno variou de 0,001 a 0,021 nm e na primavera variou de 0,004 a 0,036 nm. A absorvância UV ( $\lambda - 254 \text{ nm}$ ) é um parâmetro indireto utilizado para medir a presença

de compostos aromáticos na água, mas também vem sendo utilizado como possível substituto para medida de matéria orgânica dissolvida (MOD) (KORSHIN et al., 2009; MATILAINEN et al., 2011).

Figura 15 - Valores de absorvância UV ( $\lambda - 254 \text{ nm}$ ) da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS.



A MOD ocorre naturalmente na maioria das águas naturais e apesar dessas substâncias não serem naturalmente tóxicas aos seres humanos (LIBÂNIO, 2010), estão ligadas a formação de subprodutos indesejáveis no processo de desinfecção da água, como trihalometanos e ácidos haloacéticos (ORIOLE et al., 2013; GHERNAOUT, 2014). A água na presença de MOD pode adquirir cor, sabor e odor, além do mais, a MOD também pode contribuir para o transporte de contaminantes tóxicos, metais e contribuir para a formação de biofilmes na distribuição (MATILAINEN et al., 2010; TUBIĆ et al., 2013; WANG et al., 2013).

A Portaria de Consolidação Nº 5/2017 do MS não estabelece limite para o parâmetro de absorvância.

#### 4.2.8 Sólidos Sedimentáveis

Segundo a SABESP (1999) sólidos sedimentáveis são todas as substâncias existentes em 1 (um) litro de amostra que sedimentem pôr ação da gravidade, em cone.

Tabela 4 - Valores de sólidos sedimentáveis em mL L<sup>-1</sup> da água subterrânea utilizada para abastecimento humano em doze poços rurais monitorados durante as quatro estações do ano de 2018 no Município de Cerro Largo/RS.

Localização	Estações do Ano			
	Verão	Outono	Inverno	Primavera
<b>São Francisco</b>	0	0	0	0
<b>São Francisco (escola)</b>	<0,1	<0,1	0	<0,1
<b>Santo Antônio (escola)</b>	0	<0,1	<0,1	0
<b>Caçador</b>	0,1	0	0	0
<b>São João Centro</b>	<0,1	0	<0,1	0
<b>São João Norte</b>	0	<0,1	0	0
<b>São João Agrícola</b>	0	0,1	0	<0,1
<b>Atolosa</b>	<0,1	<0,1	0	0
<b>Atolosa(escola)</b>	<0,1	0	0	0
<b>Reserva</b>	<0,1	<0,1	0	0
<b>Cega</b>	<0,1	<0,1	0	0
<b>Sandri Moscon</b>	0	<0,1	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Sólidos sedimentares não é considerado pela Portaria do MS como um parâmetro de potabilidade das águas. Todos os poços monitorados possuíram durante as quatro estações do ano valores de sólidos sedimentáveis iguais a 0 ou menor de 0,1 mL L<sup>-1</sup>.

#### 4.3 DETECÇÃO DOS AGROTÓXICOS

Para determinação de agrotóxicos foi selecionado dois poços artesanais do município de Cerro Largo/RS, um localizado próximo a área urbana denominado poço A1 e outro na área rural denominado poço A2.

Os resultados das análises realizadas para avaliar a contaminação das águas por agrotóxicos podem ser observados na Tabela 5 e na Tabela 6.

Tabela 5 - Concentrações de agrotóxicos em  $\mu\text{g L}^{-1}$  nas amostras de água coletadas no poço A1.

Agrotóxico	Concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )				PRC Nº 5/2017	SES 320/2014	LOQm
	Estações do Ano						
	Verão	Outuno	Inverno	Primavera			
Atrazina	<LOQ	ND	0,045	0,035	2	-	0,002
Azoxistrobina	ND	0,067	0,141	0,111	-	-	0,002
Ciproconazol	<LOQ	<LOQ	0,009	<LOQ	-	60	0,004
Clomazone	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	0,02
Difenoconazol	<LOQ	ND	ND	ND	-	-	0,02
Epoxiconazol	ND	ND	<LOQ	<LOQ	-	18	0,04
Fipronil	<LOQ	ND	ND	ND	-	1,2	0,008
Imazetapir	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	1500	0,004
Malation	0,207	<LOQ	ND	ND	-	60	0,008
Metsulfurom- metílico	<LOQ	ND	ND	ND	-	-	0,2
Penoxsulam	1,665	1,189	0,682	0,774	-	-	0,04
Piraclostrobina	ND	ND	<LOQ	ND	-	-	0,008
Pirimicarb	ND	ND	ND	ND	-	-	0,04
Profenofós	2,114	ND	ND	ND	60	-	0,04
Propanil	1,138	2,113	2,107	1,445	-	-	0,2
Propiconazol	ND	ND	<LOQ	ND	-	-	0,002
Simazina	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2	-	0,02
Tiabendazol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	-	-	0,2

Nota:(ND) Não detectado; (<LOQ) Menor que o Limite de Quantificação; (PRC) Portaria de Consolidação;(SES) Secretaria Estadual de Saúde; (LOQm) Limite de Quantificação do método; Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Concentrações de agrotóxicos em  $\mu\text{g L}^{-1}$  nas amostras de água coletadas no poço A2.

Agrotóxico	Concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )				PRC N° 5/2017	SES 320/2014	LOQm
	Estações do Ano						
	Verão	Outono	Inverno	Primavera			
Atrazina	ND	ND	<LOQ	ND	2	-	0,002
Azoxistrobina	ND	ND	ND	ND	-	-	0,002
Ciproconazol	ND	0,21	0,19	0,014	-	60	0,004
Clomazone	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	-	-	0,02
Difenoconazol	ND	<LOQ	ND	<LOQ	-	-	0,02
Epoxiconazol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	18	0,04
Fipronil	ND	ND	0,093	ND	-	1,2	0,008
Imazetapir	0,027	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	1500	0,004
Malation	<LOQ	ND	<LOQ	ND	-	60	0,008
Metsulfurometilico	ND	ND	ND	ND	-	-	0,2
Penoxsulam	0,357	ND	0,273	ND	-	-	0,04
Piraclostrobina	ND	ND	ND	0,011	-	-	0,008
Pirimicarb	ND	<LOQ	ND	ND	-	-	0,04
Profenofós	1,765	ND	<LOQ	ND	60	-	0,04
Propanil	0,46	0,619	0,637	<LOQ	-	-	0,2
Propiconazol	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	-	-	0,002
Simazina	ND	ND	ND	<LOQ	2	-	0,02
Tiabendazol	<LOQ	ND	ND	ND	-	-	0,2

Nota:(ND) Não detectado; (<LOQ) Menor que o Limite de Quantificação; (PRC) Portaria de Consolidação;(SES) Secretaria Estadual de Saúde; (LOQm) Limite de Quantificação do método; Fonte: Elaborado pelo autor.

Dos 18 compostos, 17 foram detectados no poço artesiano A1, sendo que destes 7 estiveram acima do limite de quantificação, e para o poço artesiano A2, 16 compostos foram detectados e 6 foram quantificados.

As concentrações de agrotóxicos encontradas nas amostras variaram de 0,011 a 2,114  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo que ciproconazol, penoxulam, propanil e profenofós foram encontrados nos dois poços artesanais. O fungicida ciproconazol esteve presente no poço artesiano A1 na estação do inverno sob uma concentração de 0,009  $\mu\text{g L}^{-1}$ , no poço artesiano A2 esteve presente nas estações do outono, inverno e primavera, com concentração de 0,21, 019 e 0,014  $\mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente. O herbicida penoxulam esteve presente em todas as estações do ano no poço artesiano A1, no verão apresentou concentração de 1,665  $\mu\text{g L}^{-1}$  e de 1,189, 0,682 e 0,774  $\mu\text{g L}^{-1}$  nas estações do outono,

inverno e primavera respectivamente, no poço artesiano A2 esteve presente nas estações do verão e inverno com concentrações de 0,357 e 0,273  $\mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente. O inseticida profenofós esteve presente nos dois poços artesianos somente na estação do verão, com concentração de 2,114  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o poço artesiano A1 e 1,765  $\mu\text{g L}^{-1}$  no poço artesiano A2.

O herbicida propanil apresentou uma concentração no poço artesiano A1 de 1,138  $\mu\text{g L}^{-1}$  na estação do verão, 2,113  $\mu\text{g L}^{-1}$  no outono, 2,107  $\mu\text{g L}^{-1}$  no inverno e 1,445  $\mu\text{g L}^{-1}$  na estação da primavera, para o poço artesiano A2 a concentração foi de 0,46  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a estação do verão, 0,619 e 0,637  $\mu\text{g L}^{-1}$  na estação do outono e inverno respectivamente.

O herbicida atrazina esteve presente nas estações do inverno e primavera com concentrações de 0,045 e 0,035  $\mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente no poço artesiano A1, neste mesmo poço artesiano esteve presente o fungicida azoxistrobina com concentração de 0,067  $\mu\text{g L}^{-1}$  no outono, 0,141  $\mu\text{g L}^{-1}$  no inverno e 0,111  $\mu\text{g L}^{-1}$  na primavera e o inseticida malation com concentração de 0,207  $\mu\text{g L}^{-1}$  na estação do verão.

No poço artesiano A2 esteve presente o herbicida imazetapir com, uma concentração de 0,027  $\mu\text{g L}^{-1}$  na estação do verão, o inseticida fipronil na estação do inverno com concentração de 0,093  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e o fungicida piraclostrobina na primavera com concentração de 0,011  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

A Comunidade Econômica Européia (ECC) estabeleceu em 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  a concentração máxima admissível de qualquer agrotóxico em águas destinadas para o consumo humano e em 0,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o total de resíduos (CCE, 1991).

Dores e Freire (2001) realizaram um estudo de caso em águas utilizadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso, neste foram realizadas análises do potencial de contaminação de águas subterrâneas usando os critérios de “screening” propostos pela EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), dentre os agrotóxicos usados em áreas agrícolas próximas à cidade, aqueles possuíram maior mobilidade no ambiente foram: metomil, triadimefon, atrazina, metribuzina, simazina, clorimuron etil, imazetapir, flumetsulan, fomesafen, glifosato e metolaclor.

Dos agrotóxicos que apresentaram maior mobilidade no ambiente estudados por Dores e Freire (2001), atrazina e imazetapir foram pesquisados e detectados na análise de águas subterrâneas realizada no município de Cerro Largo/ RS.

Considerando-se as características do clima e da grande área utilizada para agricultura na região, e considerando ainda que as chuvas mais intensas coincidem com

o período em que os agrotóxicos são aplicados com maior intensidade, os riscos de contaminação de águas subterrâneas não podem ser desprezados.

## 5 CONCLUSÃO

Por meio das análises realizadas na água de poços artesanais utilizada para abastecimento humano em dez comunidades rurais do município de Cerro Largo/RS, foi possível realizar uma comparação com a PRC N° 5/2017 do MS, que estipula os valores máximos permissíveis de parâmetros físicos e químicos, a fim de verificar sua potabilidade e, também identificar possíveis alterações da potabilidade em diferentes estações do ano.

De acordo com os objetivos propostos, pode-se verificar que existe a influência das estações do ano em alguns parâmetros de qualidade da água. As diferentes estações do ano podem ter interferido especialmente nas características de turbidez, cor aparente, sólidos sedimentáveis e absorvância UV ( $\lambda$  - 254 nm).

Na comparação dos parâmetros analisados: cor aparente, turbidez e pH, com os valores máximos permitidos pela PRC N° 5/2017 do MS, constatou-se que o parâmetro cor aparente foi o único que não apresentou nenhum valor acima do permitido pela legislação nas quatro estações.

Para pH, apenas a comunidade da Atolosa na estação da primavera, apresentou valores acima do estabelecido pela Portaria N° 5 do MS. Já para o parâmetro turbidez, em 50 % das análises no verão e pouco mais de 30 % na estação do inverno encontraram-se acima do limite que estabelece a Portaria do MS.

Para os demais parâmetros analisados, absorvância UV ( $\lambda$  - 254 nm), sólidos sedimentáveis; temperatura; OD e condutividade elétrica, a Portaria N° 5/2017 do MS não estabelece parâmetros a serem considerados.

Nas amostras avaliadas, foram quantificados sete agrotóxicos para o poço artesiano A1 e seis quantificados no poço artesiano A2, entretanto, nenhum destes apresentou concentração acima do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira. Porém, de acordo com a legislação da Comunidade Econômica Européia (ECC), concentrações de agrotóxicos individuais em água destinada para consumo humano não devem ultrapassar  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo que quantidade máxima de todos os compostos em uma amostra não podem ser maior que  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  (CCE, 1991). Levando em consideração



os parâmetros recomendados pela legislação europeia, os pontos A1 e A2 não estão em conformidade, cabendo ressaltar que mesmo em baixas concentrações esses compostos oferecem risco ao meio ambiente e a saúde do ser humano.

Todos os resíduos gerados durante a pesquisa foram descartados de forma correta, de acordo com as legislações e conforme o plano de gerenciamento de resíduos da UFFS – *campus* Cerro Largo.

## REFERÊNCIAS

- ADARSH, S.; MAHANTESH, B. **Personal Communication. Resident Doctors of Medicine** Hanagal Shree Kumareshwara Hospital, Bagalkot, Karnataka, India (2006).
- ALLEY, W. M.; HEALY, R. W.; LABAUGH, J. W.; REILLY, T. E. Flow and Storage in Groundwater Systems. **Science**, v. 296, n. 5575, p. 1985-1990, jun. 2002.
- ALTIERI, Miguel. Agroecologia: a dinâmica produtiva da agricultura sustentável. 4.ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2004. p. 19.
- ALVES, S. R.; SILVA, J. J. O. Avaliação de ambientes contaminados por agrotóxicos. In.: Peres, F.; Moreira, J. C. (org.). *É veneno ou é remédio. Agrotóxicos, saúde e ambiente*. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2003. 384p.
- ANVISA, B. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003.**, 2003.
- ASENBAUM, A.; PRUNER, C.; KABELKA, H.; PHILLIPP, A.; WILHELM, E. et al. Influence of various commercial water treatment processes on the electric conductivity of several drinking waters. **Journal of Molecular Liquids**, v. 160, n. 3, p. 144-149, mai. 2011
- BARBOSA, D. C.; PAIVA, G.S.; ADAME, A. O uso de agrotóxicos e a contaminação dos recursos hídricos: custo benefício econômico e social. v. 01, 2016.
- BARRIONUEVO, W. R.; LANÇAS, F. M. Extração em Fase Sólida (SPE) e Micro Extração em Fase Sólida (SPME) de piretróides em água. **Química Nova**, v. 24, p. 172-175, 2001.
- BELLUTA, I.; ALMEIDA, A. A.; COELHO, I. C.; NASCIMENTO, A. B.; SILVA, A.M. M. Avaliação temporal e espacial no córrego do Cintra (Botucatu – SP) frente aos defensivos agrícolas e parâmetros físico-químicos de qualidade da água – Um estudo de caso. *Energia na Agricultura*, v.25, p.54-73, 2010.
- BEYRUTH, Z.; TOMITA, R. Y.; *O biológico*, São Paulo, v.64, n.2, p.135-142, 2003.
- BRASIL. Lei n. 4.829, de 5 de novembro de 1965. Institucionaliza o crédito rural. Disponível em: <[https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/14829.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/14829.htm)>. Acesso em: 04 de abril 2018.
- BRITTO, F. B.; VASCO, N. A.; PEREIRA, A. P. S.; MELLO, J. R. A. V.; NOGUEIRA, L. C. Avaliação da contaminação por pesticida da água do rio Poxim usada para abastecimento público de Aracajú, Sergipe. In: *Encontro de Recursos Hídricos em Sergipe*, 6, 2011.
- BRUZZONITI, M.C. *et al.* Determination of herbicides by solid phase extraction gas chromatography–mass spectrometry in drinking waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 578, p. 241–249, 2006.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; MARONEZE, A. M.; KURZ, M. H. S.; BACAR, N. M.; ZANELLA, R. Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface water following applications to tobacco. v. 30, 2007.

BOHMONT, B.L. The new pesticide user s guide. Fort Collins: B. & K. Enterprises, 1981. 402 p.

CALDAS, S. S.; Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande, 2009.

CARABIAS-MARTÍNEZ, R. *et al.* Simultaneous determination of phenyl- and sulfonylurea herbicides in water by solid-phase extraction and liquid chromatography with UV diode array or mass spectrometric detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 517, p. 71-79, 2004.

CARNEIRO, F.; RIGOTTO, R.; GIRALDO, L.; PGNATI, W.; RIZZOLO, A.; ALEXANDRE, V.P.; FARIA, N. M.; FRIEDRICH, K.; MELO, M.S.C. Dossiê ABRASCO – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos nas saúde (Parte 1 – Agrotóxicos, Segurança Alimentar, Nutricional e Saúde). Rio de Janeiro: ABRASCO, 2012.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade Das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2016.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade Das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2007.

CERETTA, M. C. **Avaliação dos aspectos da qualidade da água na sub-bacia hidrográfica do arroio Cadena: município de Santa Maria - RS.** 2004. 132 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal Santa Maria, Santa Maria, 2004.

DAKOLI, H. **Hidrogeologjia (pjesa I)**, UP-FGJM, Tiranë, p. 111-174, 2007

D'ARCHIVIO, A.A. *et al.* Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with highperformance liquid chromatography. **Talanta**, v.71, p. 25-30, 2007.

DORES, E. F. G. C.; FREIRE, E. M. de L. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise preliminar. **Química Nova**, v.24, p.27-36, 2001.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária **História da Pulverização**. São Paulo, 1999.

FAO (Food and Agriculture Organization). Agricultural data base, 2003. Disponível em: <http://www.fao.org>.

FAO/IFA (1999). Fertilizer Strategies. Rome and Paris, Food and Agriculture Organization and International Fertilizer Industry Association.

FARIA, L. J. S. **Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia.** 2004. 79f. Dissertação (Mestrado) – UNICAMP, Campinas, SP.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Prabhu Pingali and Terri Raney. From the Green Revolution to the Gene Revolution: How will the Poor Fare? November, 2005. Disponível em: <<ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/008/af276e/af276e00.pdf>>. Acesso em: 4 de maio. 2018. p. 1.

FRITZ, J.S.; MACKA, M. Solid-phase trapping of solutes for further chromatographic or electrophoretic analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 902, p. 137–166, 2000

FUNASA – Fundação Nacional da Saúde. **Manual Prático de Análise da Água.** Ministério da Saúde, 4. ed. 2013.

GATIDOU, G. *et al.* 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**, v. 528, p. 89-99, 2005.

GARCIA, Eduardo Garcia. Todo cuidado é pouco. In: Le monde Diplomatique. São Paulo: Instituto Pólis, abril de 2010. p. 6.

GHERNAOUT, D. The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. dissolved organics removal by coagulation – A review. **Journal of King Saud University – Science**, v. 26, n. 3, p. 169-180, jul. 2014.

GLEESON, T.; JASECHKO, S.; LUIJENDIJK, E.; CARDENAS, M. The global volume and distribution of modern groundwater. **National Geoscience**, v. 9, p. 161-167, nov. 2016.

GRÜTZMACHER, D. D. *et al.* Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 06, p. 632-637, 2008.

GUPTA, N.; PANDEY, P.; HUSSAIN, J. Effect of physicochemical and biological parameters on the quality of river water of Narmada, Madhya Pradesh, India. **Water Science**. v. 31, n. 1, p. 11-23, abr, 2017.

GUZZELLA, L., POZZONI, F., GIULIANO, G. Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy. **Environmental Pollution**, v. 142, p. 344-353, 2006.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa.** 6.ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2003. 876 p.

HÄHNLEIN, S.; BAYER, P.; FERGUSON, G.; BLUM, P. Sustainability and policy for the thermal use of shallow geothermal energy. **Energy Policy**, v. 59, p. 914-925, abr. 2013.

HÜSKES, R.; LEVSEN, K.; *Chemosphere* 1997, 35, 3013.

BUSER. H, DDT, a potential source of tris(4-chloronhenyl)methane and tris(4chlorophenyl)methanol, *Environ. Sci Technol.* 29 (1995) 2133–2139.

VAN DEN BERG. H, Global status of DDT and its alternatives for use in vector control to prevent disease, *Environ. Health Perspect.* 117 (2009) 1656–1663.

INMETRO. **Orientação sobre Validação de métodos analíticos Disponível em: < [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8\\_04.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_04.pdf) >. Acesso em: 28 set. 2015. DOQ-CGCRE-008-Revisão 03–Fev. 2011**

IRACE-GUIGAND, S. *et al.* A comparison of the environmental impact of pesticide multiresidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 55, p. 973–981, 2004.

KORSHIN, G.; CHOW, C. W. K.; FABRIS, R.; DRIKAS, M. Absorbance spectroscopy-based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights. **Water Research**, v. 43, p. 1541-1548, jan. 2009.

KUIVILA, K. M.; HLADIK, M. L. Understanding the occurrence and transport of current-use pesticides in the San Francisco Estuary, *Watershed. Estuary & Watershed*, v.6, article 2.

LANÇAS, F. M. **Extração em Fase Sólida (SPE)** / Fernando M. Lanças – São Carlos: RiMa, 2004a, 96 p.

LEO, M. L.; DEKKAR, M. **Hand Book of Water Analysis**, Marcel Dekker, New York, 2000.

LIBÂNIO, Marcelo. Índices de Qualidade da água. In: **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de água**, 3. ed. Campinas: átomo, 2010. Cap. 3, p. 79-91.

LISKA, I. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis – historical development and overview. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 3-16, 2000.

LONDRES, Flávia. Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. Rio de Janeiro:AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011. p. 18.

MARCHESAN, E.; SARTORI, G. M. S.; AVILA, L. A. de; Machado, S. L. O. de; ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; MACEDO, V. R. M.; MAECHEZAN, M.G. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da depressão central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, *Ciência Rural*, v.40, p.1053-1059, 2010.

MARION, F. A.; CAPOANE, V.; DA SILVA, J. L. S. Avaliação da qualidade da água subterrânea em poço no campus da UFSM, Santa Maria – RS. *Ciência e Natureza*, v. 29, n. 1, p. 97-109, 2007.

MAROTTA, H.; DOS SANTOS, R. O.; ENRICH-PRAST, A. Monitoramento limnológico: um instrumento para a conservação dos recursos hídricos no planejamento e na gestão urbanoambientais. *Ambiente & Sociedade*, v. 11 n. 1, p. 207-218, jan/jun. 2008.

MATILAINEN, A.; GJESSING, E. T.; LAHTINEN, T.; HED, F.; BHATNAGAR, A. et al. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, v. 83, n. 11, p. 1431-1442, jun. 2011.

MATILAINEN, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, v. 80, n. 4, p. 351-365, jun. 2010.

MS – Ministério da Saúde. **Vigilância e Controle da Qualidade da Água para Consumo Humano**. Brasília -DF, 2006.

PICHON, V. Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water, *Journal of Chromatography A*, v. 885, p. 195-215, 2000

NAGARAJU, D.; HUANG, S. Determination of triazine herbicides in aqueous samples by dispersive liquid–liquid microextraction with gas chromatography–ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1161, p. 89-97, 2007.

NETO, F. R. A., NUNES, D. S. S. **Cromatografia: Princípios básicos e Técnicas Afins**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 187 p.

ORIOU, G.; LEFÈVRE, B.; FERNÁNDEZ, M.; BERNAT, X.; PARAIRA, M. et al. Fractionation and removal of dissolved organic carbon in a full-scale granular activated carbon filter used for drinking water production. *Water Research*, v. 47, n. 8, p. 2821-2829, mai. 2013.

PRETTY, Jules; GUIJT, Irene; SCOONES, Ian; THOMPSON, John. Regenerating Agroecology of Low-External Input and Community-Based Development. In: *The Earthscan Reader in Sustainable Development*. Edited by John Kirkby, Phil O’Keefe and Lloyd Timberlake. UK, 1999. p. 126. 44

PALMA, G. *et al.* Pesticide levels in surface waters in an agricultural-forestry basin in Southern Chile. **Chemosphere**, v. 57, p. 763-770, 2004

PICÓ, Y., *et al.* Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 70, p. 117–131, 2007.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. O.; Marchezan, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo de arroz irrigado na região central do Estado do Rio Grande do Sul. Brasil: Predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v.28, p.605- 609, 2005.

RAJU, N. J.; PATEL, P.; GURUNG, D.; RAM, P.; GOSSEL, W. *et al.* Geochemical assessment of groundwater quality in the Dun valley of central Nepal using chemometric method and geochemical modeling. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 1, n. 12, p. 135-145, nov-dez. 2015.

RIAL-OTERO, R. *et al.* Chromatographic-based methods for pesticide determination in honey: An overview. **Talanta**, v. 71, p. 503–514, 2007.

RIBEIRO, D. H. B.; VIEIRA, E.; Avaliação do potencial de impacto dos agrotóxicos no meio ambiente. 2010. Artigo em Hypertexto. Disponível em <[http://www.infobibos.com/Artigos/2010\\_2/agrotoxicos/index.htm](http://www.infobibos.com/Artigos/2010_2/agrotoxicos/index.htm)>. Acesso em: 5/5/2018.

RISSATO, S. R. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, v. 27, p. 739-743, 2004.

RODRIGUES, A.M. *et al.* Determination of several pesticides in water by solid-phase extraction, liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry. **J Journal of Chromatography A**, v. 1150, p. 267 – 278, 2007.

SARVER, Emily Allyn. **Insights Into Non-Uniform Copper and Brass Corrosion Inpotable Water Systems**. 2010. 166 f. Dissertation (doctorate degree in Civil and Environmental Engineering) Virginia Polytechnic Institute and State University, Postgraduate course in Engineering, Blacksburg, 2010.

SCHWARTSMAN, S. & ALMEIDA, W. F. 1989. Tratamento de Intoxicações Agudas. 4ª ed. Editora São Paulo. São Paulo, 29 p.

SELVAKUMAR, S.; CHANDRASEKAR, N.; KUMAR, G. Hydrogeochemical characteristics and groundwater contamination in the rapid urban development areas of Coimbatore, India. **Water Resources and Industry**, v. 17, p. 26-33, jun. 2017.

SES- Secretaria do Estadual de Saúde do Rio Grande do Sul. DECRETO N° 320, de 28 de abril de 2014. Estabelece parâmetros adicionais de agrotóxicos ao padrão de potabilidade para substâncias químicas e vigilância da qualidade da água para consumo humano no RS.

SHIVA, Vandana. Monoculturas da mente: perspectivas da biodiversidade e da biotecnologia. Trad. Dinah de Abreu Azevedo. São Paulo: Gaia, 2003. p. 132.

SHOMAR, B. H. *et al.* Occurrence of pesticides in groundwater and topsoil of the gaza strip. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 171, p. 237-251, 2006.

SHUKLA, G. *et al.* Organochlorine pesticide contamination of ground water in the city of Hyderabad. **Environment International**, v. 32, p. 244-247, 2006

SILVA, J. M.; SANTOS, J. R. Toxicologia de agrotóxicos em ambientes aquáticos. *Oecologia Brasiliensis*, v.11, p.565-573, 2007

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, X. F.; KIEMLE, J. D. Spectrometric Identification of Organic Compound. 7 ed. 1, 13. 1963.

T. Heberer, U. Dünnbier, DDT metabolite bis(chlorophenyl)acetic acid: The neglected environmental contaminant, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2346–2351.

THRUPP, Lori Ann. Inappropriate Incentives For Pesticide Use: Agricultural Credit Requirements in Developing Countries. In: *Agriculture and Human Values*. Summer Fall, 1990. Volume 7, Numbers 3-4, 62-69. p. 64

TRAN, A.T.K. *et al.* Determination of commonly used polar herbicides in agricultural drainage waters in Australia by HPLC. **Chemosphere**, v. 67, p. 944-953, 2007.

TOMIĆ, A. S.; ANTANASIJEVIĆ, D. RISTIĆ, M.; PERIĆ-GRUJIĆ, M.; POCAJT, V. A linear and non-linear polynomial neural network modeling of dissolved oxygen content in surface water: Inter- and extrapolation performance with inputs' significance analysis. **Science of The Total Environmental**, v. 610-611, p. 1038-1046, jan. 2017.

UNESCO - UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION. **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2016**. Michael Tran, Engin Koncagul e Richard Connor, Colombella, Perugia, Itália 2016.

UNICEF - UNITED NATIONS CHILDREN'S FUND -; WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION - **Progress on Drinking Water and Sanitation: 2012 Update**, 2012. **Progress on Sanitation and Drinking Water**. Update and MDG Assessment, 2015.

USEPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Primary**



**Drinking Water Regulations.** Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-water-anddrinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Microorganisms>>. Acesso em: 01 jun. 2018.

VAZ, Paulo Afonso Brum. O direito ambiental e os agrotóxicos: responsabilidade civil, penal e administrativa. Porto Alegre: Livraria do Advogado, 2006. p. 57

VEGA, A. B., *et al.* Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 538; p. 117–127; 2005.

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. *Cadernos de Saúde Pública*, v.22, p.2391-2399, 2006.

WANG, J. S.; ZHAO, Y. M.; YAN, M. Q.; CHOW, C. W. K. Removal of DBP precursors in micro-polluted source waters: A comparative study on the enhanced coagulation behavior. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 271-278, out. 2013.

WANG, L.; BURKE, S. P. A catchment-scale method to simulating the impact of historical nitrate loading from agricultural land on the nitrate-concentration trends in the sandstone aquifers in the Eden Valley, UK. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 133-148, fev. 2017.

\_\_\_\_World Water Assessment Programme (WWAP). **Groundwater and Global Change: Trends, Opportunities and Challenges**, Paris 2012