

## MICROBACIA DO RIBEIRÃO SANTA MARIA: DIAGNÓSTICO AMBIENTAL E ANÁLISE DE CARBOFURANO EM ÁGUA SUPERFICIAL

### *SANTA MARIA RIVER WATERSHED: ENVIRONMENTAL DIAGNOSIS AND CARBOFURAN ANALYSIS IN SURFACE WATER*

<sup>1</sup>Daniela Martins Silva

<sup>2</sup>Maraína Souza Medeiros

<sup>3</sup>Alessandra Timóteo Cardoso

<sup>4</sup>Simone Machado Goulart

<sup>5</sup>João Paulo Victorino Santos

<sup>6</sup>Adilson Correia Goulart\*

<sup>1</sup>Instituto Federal de Goiás – *Campus* Itumbiara. E-mail: daniela.silva@ifg.edu.br.

<sup>2</sup>Instituto Federal de Goiás – *Campus* Itumbiara. E-mail: maraina.medeiros@ifg.edu.br.

<sup>3</sup>Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos. E-mail: alessandracardoso@usp.br.

<sup>4</sup>Instituto Federal de Goiás – *Campus* Itumbiara. E-mail: simone.goulart@ifg.edu.br.

<sup>5</sup>Instituto Federal de Goiás – *Campus* Itumbiara. E-mail: joao.santos1@ifg.edu.br.

<sup>6</sup>Instituto Federal de Goiás – *Campus* Itumbiara. E-mail: adilson.goulart@ifg.edu.br.

\*Autor de correspondência

Artigo submetido em 27/04/2023, aceito em 19/06/2023 e publicado em 21/06/2023.

**Resumo:** A região da Microbacia do Ribeirão Santa Maria tem como principais atividades a agricultura, pecuária, pesca, granjas e agroindústrias. É perceptível que a degradação do solo, uso intensivo de agrotóxicos e despejo de efluentes são fontes pontuais de contaminação que podem contribuir para alterações físicas, químicas e microbiológicas deste Ribeirão. O Carbofurano, em especial, é um agrotóxico da classe dos carbamatos, sendo classificado como extremamente tóxico. Antes de sua proibição no Brasil em 2017, o princípio ativo era comumente empregado em diversas culturas como a cana-de-açúcar, milho e soja, as quais são predominantes na região da microbacia. Dentro deste contexto, este estudo teve como objetivo analisar a qualidade da água da Microbacia do Ribeirão Santa Maria quanto ao princípio ativo Carbofurano e realizar a caracterização do Ribeirão quanto ao uso e ocupação do solo na região de Itumbiara-GO. Foram realizadas as análises, quanto ao princípio ativo, em quatro pontos do Ribeirão em um período que predomina a estação seca (maio). Considerando a situação ambiental na Microbacia, no que tange aos fatores pontuais de contaminação, constatou-se que as atividades antrópicas predominantes na região podem influenciar na qualidade da água captada para abastecimento público, principalmente quanto à possível contaminação por agrotóxicos. Já nas análises de Carbofurano constatou-se que não houve presença do princípio ativo em nenhuma das amostras, considerando o período analisado e as condições analíticas adotadas. Portanto, são imprescindíveis novos estudos cujo objetivo seja analisar a qualidade da água do Ribeirão por diversos contaminantes, associando-se ao diagnóstico abrangente da microbacia.

**Palavras-chave:** diagnóstico da microbacia; agrotóxicos; carbamatos; cromatografia.

**Abstract:** The Santa Maria river watershed region's main activities are agriculture, livestock, fishing, poultry and agro-industries. It is noticeable that soil degradation, intensive use of pesticides and effluent discharge are point sources of contamination that can contribute to physical, chemical and microbiological changes in this watershed. Carbofuran, in particular, is a pesticide of the carbamate class, being classified as extremely toxic. Before its ban in Brazil in 2017, the active ingredient was commonly used in several crops such as sugar cane, corn and soybeans, which are prevalent in the micro-basin region. Within this context, this study aimed to analyze the water quality of the Santa Maria watershed as to the active principle Carbofuran and to characterize the watershed in terms of land use and occupation in the Itumbiara-GO region. Analyzes were carried out, in terms of the active principle, in four points of watershed in a period that predominates the dry season (May). Considering the environmental situation in the watershed, with regard to the specific contamination factors, it was found that the anthropic activities prevalent in the region can influence the quality of the water collected for public supply, especially regarding the possible contamination by pesticides. In the Carbofuran analyzes, it was found that there was no presence of the active principle in any of the samples, considering the analyzed period and the analytical conditions adopted. Therefore, new studies are essential whose objective is to analyze the water quality of watershed by various contaminants, associating itself to the comprehensive diagnosis of the watershed.

**Keywords:** river watershed diagnosis; pesticides; carbamates; chromatography.

## 1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos são compostos químicos amplamente utilizados em todo o planeta. A sua utilização ocorre tanto na agricultura quanto em ambientes domésticos. A aplicação destas substâncias tem gerado vários problemas ambientais, isso se deve pela contaminação de todos os compartimentos terrestres, como o solo, água e ar. A maioria dos agrotóxicos produzidos não possui seletividade, ou seja, não atinge apenas o alvo a ser controlado. Com isso, vários organismos têm sofrido intoxicações, incluindo os seres humanos (SUN et al., 2018; MEFTAUL et al., 2020).

Mesmo sendo aplicados de forma correta, os agrotóxicos podem ocasionar danos ao meio ambiente. Esta nocividade é ampliada pelo uso incorreto destes compostos, uma vez que grande parte dos consumidores de agrotóxicos não seguem a bula do produto, ocasionando aplicações em quantidades exageradas. Este excesso de princípio ativo pode atingir o solo e este compartimento, por sua vez, funciona como via de contaminação dos corpos d'água, causando efeitos deletérios à saúde humana e a biota aquática (SOUZA et al., 2019).

O transporte das moléculas de agrotóxicos para os recursos hídricos

ocorre, principalmente, pela lixiviação e escoamento superficial. Na lixiviação, as moléculas do princípio ativo deslocam-se verticalmente pelos poros do perfil do solo. Este processo é facilitado pela ação da água que desloca o princípio ativo até os reservatórios de águas subterrâneas. No escoamento superficial, por sua vez, as moléculas do agrotóxico escoam juntamente com o fluxo de água excedente ao limite de infiltração do solo, aportando nas águas de superfície. Tanto a lixiviação quanto o escoamento superficial são influenciados pelas propriedades físico-químicas que cada agrotóxico possui. As características que facilitam este tipo de deslocamento são a solubilidade em água, pressão de vapor, coeficiente de adsorção à matéria orgânica e tempo de meia-vida no solo (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011; DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

Os agrotóxicos pertencentes à classe química dos carbamatos estão entre os mais comercializados em todo o Brasil (IBAMA, 2020). Em geral, os carbamatos possuem alta solubilidade em água e baixa pressão de vapor. Esta última característica proporciona a estas substâncias baixa volatilização. Com isso, o princípio ativo adquire maior estabilidade, aumentando o tempo de permanência no ambiente e

facilitando o seu transporte para os recursos hídricos. Outra propriedade preocupante dos carbamatos é o baixo coeficiente de adsorção à matéria orgânica, isso porque esta característica atribui a esta classe pouca retenção ao solo e maior facilidade de ser carregado até águas de superfície e subterrâneas (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011; University Of Hertfordshire, 2020). Dentro da classe química dos carbamatos, destaca-se o princípio ativo carbofurano. Este princípio ativo é aplicado no controle de insetos, cupins e nematóides. Sua forma de aplicação é diretamente no solo ou aplicado em sementes. O uso do carbofurano em cultivos está vedado em território nacional desde 2017, no entanto, antes de sua proibição várias culturas eram tratadas com essa substância como, por exemplo, trigo, tomate, milho, cana-de-açúcar e algodão. É um produto extremamente tóxico e muito perigoso ao meio ambiente (BRASIL, 2020).

Segundo Mishra et al. (2020) estudos apontam que o carbofurano apresenta um tempo de meia vida moderadamente persistente. Além disso, este princípio ativo apresenta mobilidade no solo podendo contaminar águas superficiais e águas subterrâneas (RIBEIRO et al., 2013). Desta forma, pesquisas que visem o monitoramento deste agrotóxico, no meio ambiente, são necessárias como medidas de segurança, haja vista a fragilidade no processo de fiscalização. Desta forma, estudos com o propósito de analisar a presença de carbofurano em diferentes compartimentos terrestres, em especial os recursos hídricos, são de suma importância.

O município de Itumbiara está situado no sul do Estado de Goiás, fazendo divisa com o Estado de Minas Gerais. A cidade cresceu às margens do Rio Paranaíba que é um dos mais importantes rios brasileiros. Além disso, a cidade é cortada por importantes afluentes do Rio Paranaíba (ALMEIDA et al., 2018). Um destes afluentes é o Ribeirão Santa Maria. O Ribeirão é um recurso hídrico importante para a cidade de Itumbiara-GO, isso porque,

toda a água do abastecimento do município é proveniente deste manancial. Ao longo de quase todo o seu percurso, o solo às margens do Ribeirão Santa Maria é rodeado por diferentes tipos de plantações. Devido às diversas fontes de poluição existentes (SILVA et al., 2013b), em função do crescimento exponencial, tanto industrial quanto agrícola, da região sul do Estado de Goiás, surgiu a preocupação em analisar a presença de carbofurano nas águas do Ribeirão Santa Maria.

Dentro deste contexto, este estudo teve como objetivo analisar a qualidade da água da Microbacia do Ribeirão Santa Maria quanto ao princípio ativo Carbofurano e realizar a caracterização do Ribeirão quanto ao uso e ocupação do solo na região de Itumbiara-GO.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO

Para verificar os principais fatores que caracterizam o Ribeirão Santa Maria, a fim de saber se alguns desses fatores podem influenciar na contaminação do Ribeirão por carbofurano, realizou-se um levantamento de dados sobre o manancial junto aos órgãos oficiais (SANEAGO S/A e Batalhão Ambiental) e artigos científicos da área de estudo. Nessa caracterização, buscou-se da forma mais abrangente possível elucidar a situação ambiental do Ribeirão para que futuras pesquisas possam ser realizadas acerca deste manancial.

#### 3.2 ANÁLISE DE CARBOFURANO EM ÁGUAS DO RIBEIRÃO SANTA MARIA

##### 3.2.1 Pontos de coleta

As amostras para analisar a presença de carbofurano foram coletadas em quatro pontos diferentes ao longo do Ribeirão Santa Maria conforme apresentado na Figura 1. As coordenadas geográficas de cada ponto foram: Ponto de coleta 1

(18°18'36.20"S - 49°10'8.84"O), Ponto de coleta 2 (18°19'2.25"S - 49°10'24.90"O), Ponto de coleta 3 (18°19'26.71"S - 49°10'18.91"O), Ponto de coleta 4 (18°19'51.19"S - 49°10'30.91"O).

Figura 1: Pontos de coleta de água na Microbacia do Ribeirão Santa Maria para análise de carbofurano



Fonte: Google Earth Pro (2020).

As amostras de água foram coletadas em uma profundidade entre 0 e 30 cm. As alíquotas coletadas foram armazenadas em 4 frascos âmbar de 500 mL. Os recipientes foram previamente descontaminados, com solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 0.1% e identificados conforme cada ponto de coleta. No local, os frascos foram ambientados com água do ribeirão. As amostras foram acondicionadas em caixa térmica, com gelo, até a chegada ao laboratório de Química do IFG – Câmpus Itumbiara, onde foram mantidas sob refrigeração, em refrigerador, até o momento das análises (GRÜTZMACHER et al., 2008; CETESB, 2011).

### 3.2.2 Extração do agrotóxico carbofurano nas amostras de água

O método adotado para extração do carbofurano nas amostras foi o método Extração líquido-líquido seguido de partição a baixa temperatura (ELL-PBT) validado por Goulart et al. (2010). O método é prático, com número de etapas reduzido, alta frequência analítica e,

principalmente, com baixo consumo de amostra e de solventes orgânicos.

Para a extração, 2 mL da amostra de água coletada no Ribeirão Santa Maria foi medido em *vial* de vidro com capacidade de 22 mL. Em seguida, foram acrescentados 4 mL de Acetonitrila. Posteriormente, o sistema foi agitado por 60 segundos em aparelho Vortex e finalmente deixadas em freezer, com temperatura de aproximadamente  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , por um período de 12 horas para que ocorresse a partição a baixa temperatura.

Após o período de congelamento da parte aquosa foi retirada uma alíquota de 2 mL do solvente orgânico. As análises do solvente orgânico, resultante do processo de extração, foram avaliadas por cromatografia líquida de alta eficiência, acoplado a detector ultravioleta (CLAE-UV).

### 3.2.3 Identificação e quantificação do carbofurano nas amostras de água

A quantificação da concentração do carbofurano foi por meio da padronização externa. Desta forma, foi construída uma curva analítica com o padrão do princípio ativo carbofurano. Para este procedimento uma solução estoque na concentração de  $100\text{ mg L}^{-1}$  foi preparada em Acetonitrila com o padrão carbofurano. Posteriormente, esta solução foi diluída até se obter as concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e  $5,0\text{ mg L}^{-1}$ . A identificação do carbofurano foi realizada por meio da comparação do tempo de retenção do princípio ativo nos cromatogramas.

### 3.2.4 Condições cromatográficas utilizadas nas análises e aplicabilidade do método

Em todas as análises cromatográficas, tanto para a curva analítica quanto para as amostras de água do Ribeirão Santa Maria, foram adotadas as seguintes condições: tempo de corrida de 7 minutos; fase móvel (modo isocrático) formada por

acetonitrila:água purificada 35:65, fluxo da fase móvel de 0,8 mL/min, temperatura do forno da coluna de 35 °C e detector ultravioleta a 195 nm. As condições cromatográficas foram avaliadas por meio da injeção de uma solução do padrão carbofurano a 5 mg L<sup>-1</sup>.

Para verificar a aplicabilidade do método ELL-PBT, 2 mL de água destilada foram fortificados com 200 µL de uma solução do padrão carbofurano, preparada em Acetonitrila, com concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>, para se obter no extrato final concentração de 5 mg L<sup>-1</sup> de carbofurano.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DIAGNÓSTICO DA MICROBACIA DO RIBEIRÃO SANTA MARIA

#### 4.1.1 Localização

Segundo Guerino (2009), a Microbacia do Ribeirão Santa Maria está presente em cinco municípios goianos, sendo eles: Itumbiara, Panamá, Buriti Alegre, Goiatuba e Morrinhos. Conforme Relatório de Viagem de Operação do Ribeirão Santa Maria e disponibilizado pelo Batalhão Ambiental de Itumbiara-GO (GOIÁS, 2007), por se tratar de uma área extensa, existem várias propriedades rurais em glebas, chácaras, sítios, e outros, oriundas de grandes fazendas existentes na região. Algumas propriedades são arrendadas por usinas sucroalcooleiras da região, o que dificultou encontrar os verdadeiros donos ou arrendatários. Os principais acessos ao Ribeirão são pela rodovia federal BR-153 e rodovia estadual GO-309. Os solos predominantes na região da microbacia são latossolos vermelhos férricos, os quais são muito profundos, apresentam boa drenagem, muito porosos e permeáveis devido a sua estrutura granular. Tais características físicas favorecem o transporte vertical de poluentes, inclusive agrotóxicos, pelo processo de lixiviação. O seu alto teor de óxido de ferro é o que

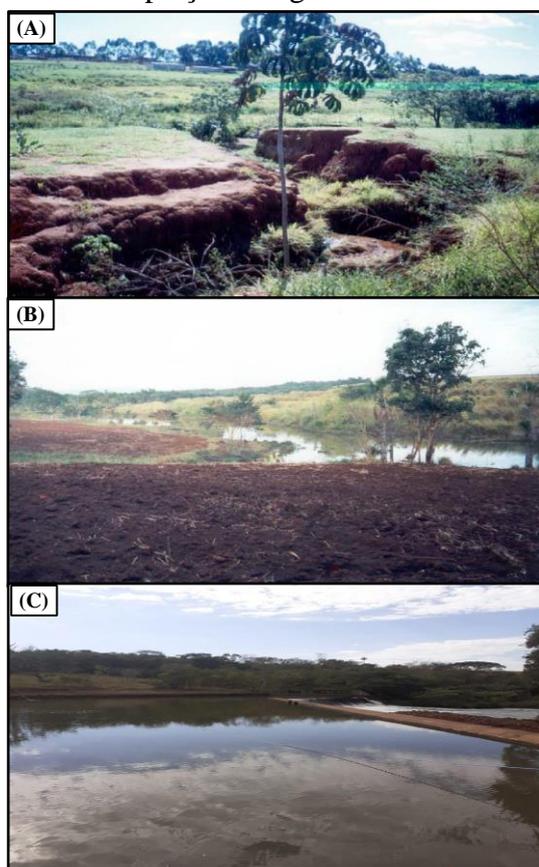
favorece a coloração avermelhada (EMBRAPA, 2020).

#### 4.1.2 Agricultura e sua relação com o Ribeirão

Segundo levantamentos realizados pelo Censo Agro 2017 (IBGE, 2017), a cana-de-açúcar é uma das principais culturas presentes na região sul de Goiás e, conseqüentemente, existem diversos tipos de agrotóxicos sendo utilizados por agricultores no combate às pragas que acometem essa cultura. Em um estudo realizado por Rodrigues et al. (2013), os agricultores da região de Itumbiara-GO mencionaram os principais agrotóxicos utilizados no cultivo da cana, sendo eles: Advance<sup>®</sup>, Regent<sup>®</sup>, Velpar K<sup>®</sup>, Volcane<sup>®</sup>, Furadan<sup>®</sup>, Combine<sup>®</sup>, Gamit<sup>®</sup>, Provence<sup>®</sup>, outros agrotóxicos à base de MSMA, Diurom, Fipronil, Triazóis, Estrobilurina. Ainda segundo os autores, o uso indiscriminado dessas substâncias na cana-de-açúcar e em qualquer outra cultura pode causar contaminação às águas superficiais e subterrâneas, intoxicação humana pelo consumo de água imprópria e dentre outras conseqüências.

Considerando o alto potencial agrícola na região da Microbacia do Ribeirão Santa Maria, o qual abastece a cidade de Itumbiara-GO, e o uso intensivo de agrotóxicos, torna-se preocupante a possibilidade deste corpo hídrico receber cargas poluidoras, como de resíduos de agrotóxicos. Além disso, no ano de 2009, o Ribeirão apresentava pontos de degradação do solo e ínfima presença de mata ciliar às suas margens (Figura 2A e 2B) que podem contribuir para poluição deste manancial (GUERINO, 2009). Já na região da captação de água da Estação de Tratamento de Água (ETA) da SANEAGO S/A, em 2020, é possível observar a existência de mata ciliar no entorno do Ribeirão indicando um bom estado de conservação (Figura 2C).

Figura 2: Microbacia do Ribeirão Santa Maria; (A) e (B) Situação ambiental; e (C) Local de captação de água da ETA



Fonte: Guerino (2009) e SANEAGO (2020).

Em se tratando do carbofurano em água de consumo humano, a legislação brasileira correspondente (Portaria n. 2.914/2011 do Ministério da Saúde) estabelece o VMP de  $7 \mu\text{g L}^{-1}$  (Brasil, 2011). Já quando se dispõe sobre as águas destinadas ao abastecimento público, a legislação correspondente (Resolução CONAMA n. 357/2005) não menciona o agrotóxico Carbofurano (BRASIL, 2005). No Brasil, conforme Gasparini e Vieira (2010), não dispõem de legislações que estabeleçam limites toleráveis de todos os tipos de agrotóxicos aplicáveis na agricultura, enquanto que no hemisfério norte as legislações são bem estabelecidas e com valores permitidos bem abaixo dos da legislação brasileira. Contudo, é preciso salientar que estes instrumentos legais

foram elaborados antes da proibição do uso de carbofurano em território nacional no ano de 2017.

Nesse sentido, ações vinculadas à recuperação da mata ciliar, redução das queimadas, manejo adequado de agrotóxicos e a melhoria das condições ambientais da Microbacia do Ribeirão Santa Maria são essenciais para refletir na qualidade e quantidade dessa água utilizada para abastecimento público.

#### 4.1.3 Mata ciliar, clima sazonal e qualidade da água do Ribeirão

As matas ciliares, apesar de terem sua importância ecológica reconhecida, continuam sendo degradadas por diversos motivos, quais sejam: agricultura, pecuária, incêndios, expansão de áreas urbanas, extração de areia, e outros. A destruição das matas ciliares causa a diminuição de nutrientes no solo e favorecem o aporte de sedimentos decorrentes da erosão (areia, argila e outras substâncias presentes no material argiloso) em períodos de precipitação. Com relação aos recursos hídricos, os impactos ambientais da erosão são imediatos, pois alteram a qualidade e a quantidade de água essencial para a vida (AZEVEDO, 2019). Portanto, “o manejo inadequado do solo e a utilização intensiva de adubos e defensivos potencializam a degradação ambiental na bacia, aceleram processos erosivos e deterioram a qualidade das águas” (PARH, 2013).

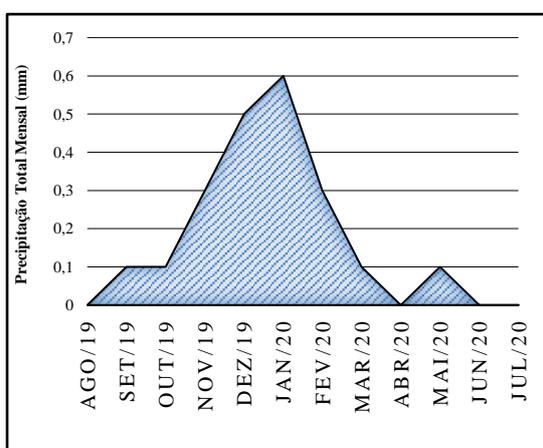
Segundo dados coletados por Guerino (2009), as matas ciliares presentes no entorno da Microbacia do Ribeirão Santa Maria estão em avançado processo de destruição. Associado a isso, existe um grande número de erosões que, em algumas áreas, chega a ser difícil o processo de recuperação e controle. Ademais, em períodos chuvosos grande quantidade do material argiloso é carregado para os cursos d’água, podendo provocar várias contaminações no próprio Ribeirão.

A prática das queimadas, por sua vez, também é muito frequente na região da

microbacia, o que na atualidade não se justifica pelas tecnologias disponíveis e utilizadas pelos agricultores e pecuaristas. No Relatório de Viagem de Operação no Ribeirão Santa Maria (GOIÁS, 2007), realizado pelo Batalhão Ambiental de Itumbiara-GO, é possível observar a mesma situação quanta à mata ciliar: ausência de reflorestamento, notificações do IBAMA e, em casos mais extremos, multas aplicadas no intuito de reestabelecer essas áreas de preservação.

Com relação ao clima da região de Itumbiara-GO, é possível verificar que a estação seca compreende o período entre maio a novembro e a estação chuvosa compreende o período entre dezembro a abril, conforme dados coletados no INMET (2020) e apresentados na Figura 3.

Figura 3: Precipitação na região da Microbacia do Ribeirão Santa Maria período de agosto de 2019 a julho de 2020



Fonte: INMET (2020).

Estes dados pluviométricos referem-se à região da Microbacia do Ribeirão Santa Maria e refletem a precipitação total mensal, em milímetros, dos meses de agosto/2019 a julho de 2020. Estes dados foram coletados na Estação Automática n° A035, de Itumbiara-GO. O clima sazonal na região da Microbacia é um fator que pode interferir significativamente na qualidade da água desse manancial, uma vez que é possível observar nos resultados de Silva et al. (2013a) que os parâmetros físico-químicos analisados (temperatura,

pH, turbidez, condutividade, demanda química de oxigênio, oxigênio dissolvido, e dureza) sofreram alterações tanto em função da sazonalidade (seca e chuva), quanto em função dos pontos de coleta adotados (origem do Ribeirão e à jusante do Rio Paranaíba e da estação de tratamento de água de Itumbiara-GO).

A avaliação da qualidade físico-química em amostras de água, da Microbacia do Ribeirão Santa Maria, coletadas em dois locais distintos possibilitaram verificar que o parâmetro oxigênio dissolvido não se enquadra nos limites permitidos pela legislação, indicando excesso de matéria orgânica despejada nesse Ribeirão. Os outros valores encontrados não restringem o uso da água para um corpo d'água de classe 2. Ainda no curso do Ribeirão tem-se várias atividades rurais, com ênfase para pecuária, cultura de cana-de-açúcar e outras atividades de sítios e fazendas, bem como atividades agroindustriais como as granjas e indústrias de processamento de alimentos (SILVA et al., 2013a). Essas atividades de cunho agrícola e agroindustrial podem ser potenciais contaminadores da Microbacia do Ribeirão Santa Maria e, por isso, ressalta-se a importância de novas pesquisas que avaliem a qualidade físico-química e microbiológica do manancial associado ao estudo de caracterização mais abrangente.

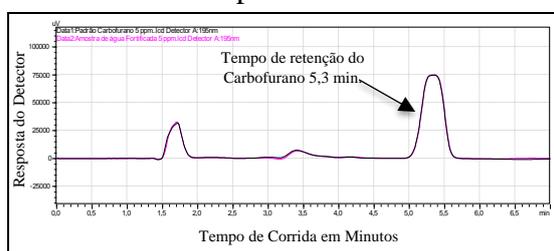
## 4.2 ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO POR CARBOFURANO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DA MICROBACIA DO RIBEIRÃO SANTA MARIA.

### 4.2.1 Condições cromatográficas, tempo de retenção e aplicabilidade do método para determinação do carbofurano

A Figura 4 apresenta dois cromatogramas, onde um foi obtido por meio da injeção de uma solução do padrão carbofurano a  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e o outro por meio da injeção de uma amostra de água destilada fortificada com o padrão do mesmo

princípio ativo. Em ambos cromatogramas, observa-se que as condições cromatográficas, assim como o método de extração aplicado foram eficazes na determinação do carbofurano. Verifica-se que nos dois cromatogramas o tempo de retenção do carbofurano foi de 5,3 minutos, gerando confiabilidade na identificação do princípio ativo.

Figura 4: Cromatogramas de uma solução padrão de carbofurano a 5 mg L<sup>-1</sup> em comparativo com um extrato de água fortificada com o padrão carbofurano



Fonte: Os autores (2023).

Assim como observado neste estudo, o método de extração ELL-PBT tem demonstrado eficiência na extração de diferentes tipos de agrotóxicos. Silvério et al. (2012) extraíram de amostras de água os agrotóxicos clorpirifós,  $\lambda$ -cialotrina, permetrina e bifentrina.

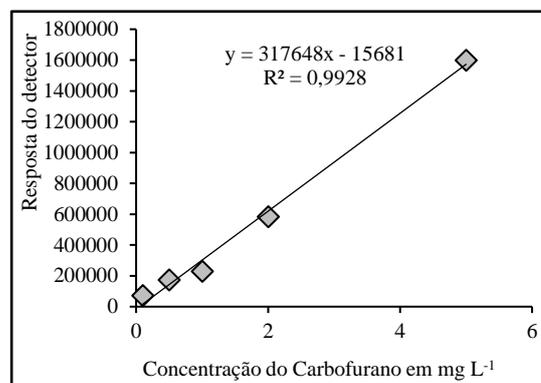
O método ELL-PBT, segundo os autores, apresentou ótima linearidade, precisão e exatidão para os 4 agrotóxicos analisados. Alves (2010), por sua vez, empregando a ELL-PBT, obteve ótimos resultados na determinação e quantificação de aldicarbe e carbofurano em amostras de café bebida.

#### 4.2.2 Quantificação do carbofurano por meio da padronização externa

Para quantificação da concentração do carbofurano nas amostras de água foi elaborada uma curva analítica. Para a construção da curva foram injetadas soluções do padrão carbofurano em diferentes concentrações. A equação da reta obtida com as respostas cromatográficas e

coeficiente de correlação estão apresentados na Figura 5.

Figura 5: Curva analítica obtida com diferentes concentrações do padrão carbofurano



Fonte: Os autores (2023).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2003) e guia SANTE 11813/2017, coeficiente de correlação próximo de 1 demonstram melhor ajustamento dos dados, permitindo maior confiabilidade nos cálculos da concentração do analito em estudo. Como visto no presente estudo, o coeficiente de correlação obtido com as injeções de solução do padrão carbofurano em diferentes concentrações está bem próximo de 1, podendo ser aplicado na quantificação do analito em estudo.

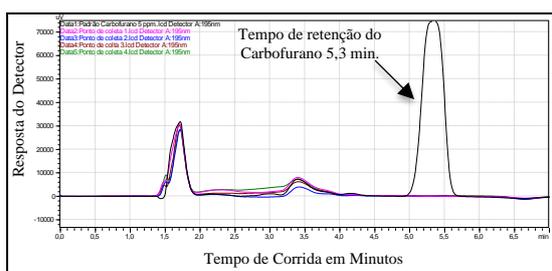
#### 4.2.3 Análise de carbofurano em águas superficiais da Microbacia do Ribeirão Santa Maria

Em águas superficiais ou de consumo humano, existem algumas entidades nacionais e internacionais que regulamentam o valor máximo permitido (VMP) de carbofurano em recursos hídricos. Segundo Matias e Tamanaha (2016), o Ministério da Saúde contempla um VMP de 7  $\mu\text{g L}^{-1}$ , a EMBRAPA 4  $\mu\text{g L}^{-1}$  e a Organização Mundial da Saúde 0,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Percebe-se que antes do carbofurano ser banido do país para o uso em culturas em 2017, as legislações eram bastante flexíveis quanto à presença do princípio ativo em

recursos hídricos, pois não estava entre as substâncias recomendadas para monitoramento.

A Figura 6 mostra a análise cromatográfica realizada nas amostras de água superficial dos 4 pontos de coleta. Observa-se pela análise dos cromatogramas que as amostras de água da Microbacia do Ribeirão Santa Maria não apresentaram pico no tempo de retenção do carbofurano, demonstrando que as amostras de água estão isentas de contaminação pelo princípio ativo.

Figura 6: Análise cromatográfica realizada em amostras de água superficial da Microbacia do Ribeirão Santa Maria em comparativo com uma solução do padrão carbofurano a 5 mg L<sup>-1</sup>



Fonte: Os autores (2023).

Outra possível explicação para a não ocorrência de contaminação por carbofurano pode ser devido as suas características físico-químicas, isso porque, de acordo com Aguilar et al. (2019), propriedades do carbofurano como a solubilidade em água, a variação de eventos meteorológicos na bacia hidrográfica e os vários níveis de contaminação na bacia podem influenciar na baixa concentração do agrotóxico em questão na estação seca. Já o aumento da temperatura e o pH da água podem influenciar na solubilidade e volatilidade do agrotóxico (CHIARELLO et al., 2017). Por outro lado, Silva et al. (2013b) afirmam que a ausência desse agrotóxico provavelmente decorre da rápida degradação na água devido à hidrólise da molécula de carbofurano.

Devido às suas propriedades físico-químicas, o carbofurano é um poluidor em potencial para os recursos hídricos. Vários

trabalhos têm mostrado esta contaminação, como, por exemplo, Lehmann et al., (2017) que analisaram a contaminação, por agrotóxicos, em água potável, no país de Burkina Faso situado na África Ocidental. Dos 13 princípios ativos analisados pelos pesquisadores, o carbofurano foi detectado em concentração de até 0,8939 µg L<sup>-1</sup>. Ribeiro e Dores (2013) monitoraram o Rio São Lourenço em Mato Grosso. Os autores relatam que foram detectadas elevadas concentrações de carbofurano nas águas superficiais do rio nos meses de outubro de 2010 (35,25 µg L<sup>-1</sup>) e fevereiro de 2011 (10,91 µg L<sup>-1</sup>) que são meses de maior volume de chuva. Grützmacher et al. (2008) realizaram monitoramento de dois mananciais na região Sul do Brasil. O resultado deste monitoramento apontou que o princípio ativo de maior reincidência foi o carbofurano detectado em 16 amostras provenientes do manancial. Assim sendo, são imprescindíveis novos estudos cujo objetivo seja analisar a contaminação por carbofurano em diferentes compartimentos terrestres, principalmente em águas superficiais da Microbacia do Ribeirão Santa Maria.

## 5 CONCLUSÕES

Considerando a situação ambiental na Microbacia do Ribeirão Santa Maria, no que tange aos aspectos externos (práticas agrícolas e uso intensivo de agrotóxicos, atividades agroindustriais) e internos (degradação do solo, pouca presença de mata ciliar, clima sazonal, prática de queimadas pelas populações ribeirinhas), constatou-se que as atividades antrópicas predominantes na região podem influenciar na qualidade da água captada para o abastecimento público, principalmente quanto à possível contaminação por agrotóxicos. Portanto, a análise dos dados disponíveis, observados durante a coleta de amostras de água, e associados aos dados fornecidos pela SANEAGO S/A e Batalhão Ambiental de Itumbiara-GO, foram de

suma importância para a caracterização do Ribeirão (diagnóstico ambiental).

A utilização da ELL-PBT foi muito simples, rápida e permitiu o consumo de pequenas quantidades de solventes orgânicos e amostras. Após extração por ELL-PBT e análise por CLAE-UV, constatou-se que não houve presença de carbofurano em amostras de água coletadas nos quatro pontos distintos da Microbacia do Ribeirão Santa Maria na estação seca.

### AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro do PET/FNDE; ao IFG – Câmpus Itumbiara, ao Núcleo de Pesquisa do IFG, NUPEQUI; à SANEAGO S/A regional de Itumbiara-GO e ao Batalhão Ambiental de Itumbiara-GO.

### REFERÊNCIAS

AGUILAR, B. A. R. et al. 2019. Análisis de residuos de plaguicidas en el agua superficial de la cuenca del río Ayuquila-Armería, México. **Terra Latinoamericana**, **37**(2):151-161.

ALMEIDA, M. S. et al. 2018. Análise de aldicarbe em águas superficiais do rio Paranaíba. **Periódico tchê química (meio eletrônico)**, **15**:31-38.

ALVES, R. D. 2010. **Otimização e validação de metodologia para determinação de aldicarbe e carbofurano em matrizes de café bebida**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 133p.

AZEVEDO, S. N. de. 2019. **Percepção sobre os problemas ambientais causados pela retirada da mata ciliar na comunidade do Santo Antônio do Panauarú, município de Parintins/AM**. Monografia – Universidade do Estado do Amazonas, Amazonas, Brasil, 51 p.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Resolução N° 185, de

18 de outubro de 2017. Dispõe sobre a proibição do ingrediente ativo Carbofurano em produtos agrotóxicos no país e sobre as medidas transitórias de descontinuação de seu uso nas culturas de banana, café e cana-de-açúcar. **Diário oficial da União**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2922962/17.+RDC+185.2017+conclus%C3%A3o+reavalia%C3%A7%C3%A3o+Carbofurano.pdf/989bd799-113d-4e44-aaff-bf1f0ff7dc88?version=1.0>>. Acesso em: 08 de jul. 2020.

\_\_\_\_\_. RE n° 899, de 29/05/2003. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**, Ministério da Saúde: Brasil, 2003.

\_\_\_\_\_. **Monografias de agrotóxicos**. Disponível em:

<<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/C06+-+Carbofurano+-+a+partir+de+18.04.2018+-+CREAV.pdf/72d99006-6add-4d53-ac6e-57beeac2146a>>. Acesso em: 08 jul. 2020.

\_\_\_\_\_. Portaria n° 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, 14 de dez. 2011, 32 p.

\_\_\_\_\_. RESOLUÇÃO CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 de março de 2005. p. 58-63.

CHIARELLO, M. et al. 2017. Determinação de agrotóxicos na água e sedimentos por HPLC-HRMS e sua

relação com o uso e ocupação do solo.  
**Quim. Nova**, **40**(2):158-165.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB. 2011. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras**: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. -- São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011. Disponível em: < <http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/GuiaNacionalDeColeta.pdf> >. Acesso em: 09 jul. 2020.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. 2014. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola. Ambiental**, **18**(12):1296-1301. EMBRAPA. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. **Solos**. Disponível em: [https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/sistema\\_plantio\\_direto/arvore/CONT000fx4zsnbz02wyiv80u5vcsvlbqqjku.html](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/sistema_plantio_direto/arvore/CONT000fx4zsnbz02wyiv80u5vcsvlbqqjku.html) Acesso em: 12 de julho de 2020.

GASPARINI, M. F.; VIEIRA, P. F. 2010. A (in)visibilidade social da poluição por agrotóxicos nas práticas de rizicultura irrigada: síntese de um estudo de percepção de risco em comunidades sediadas na zona costeira de Santa Catarina. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, **21**:115-127.

GOIÁS. Comando de Policiamento Ambiental. 2007. Batalhão Ambiental de Itumbiara-GO. Disponível em: <https://www.pm.go.gov.br/policiamento-ambiental> Acesso em: 13 de julho de 2020.

GOULART, S. M. et al. 2010. Optimization and validation of liquid-liquid extraction with low temperature partitioning for determination of cabamates in water. **Analytica Chimica Acta**, **671**:41-47.

GRÜTZMACHER, D. D. et al. 2008. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, **12**(6):632- 637.

GUERINO, Mário Cezar. 2009. Influência da conservação do solo no tratamento de água da microbacia do Ribeirão Santa Maria. **In: 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. p. 01-20.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. **Censo Agro 2017**. Disponível em: [https://censos.ibge.gov.br/agro/2017/templatess/censo\\_agro/resultadosagro/agricultura.html](https://censos.ibge.gov.br/agro/2017/templatess/censo_agro/resultadosagro/agricultura.html) Acesso em: 12 de julho de 2020.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas> Acesso em: 11 de julho de 2020.

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais - IBAMA. **Relatório de Comercialização de Agrotóxicos – Boletim Anual de Produção, Importação, Exportação e Vendas de Agrotóxicos no Brasil**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>>. Acesso em: 07 jul. 2020.

LEHMANN, et al. 2017. Dietary risk assessment of pesticides from vegetables and drinking water in gardening areas in Burkina Faso. **Science of the Total Environment**, **601–602**:1208–1216.

MATIAS, V. A.; TAMANAHA, M. da S. 2016. Monitoramento dos agrotóxicos Quinclorac e Carbofuran no Rio Camboriú, no município de Camboriú, Santa Catarina. **REA - Revista de Estudos Ambientais**, **18**(1):30-45.

MEFTAUL, I. M. et al. 2020. Pesticides in the urban environment: a potential threat that knocks at the door. **Science of the Total Environment**.

Doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134612.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. **In:** OLIVEIRA J. R.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Ed.). 2011. *Biologia e Manejo de Plantas Daninhas*. Curitiba-PR: Omnipax, 2011. p. 263-304.

PARH. **Plano de Ação de Recursos Hídricos da Unidade de Gestão Hídrica Meia Ponte**. Junho 2013. 176 p.

RIBEIRO, A. C. A.; DORES, E. F. G. C. D. 2013. Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço-NT: Validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. **Quím. Nova**, **36**(2):284-290.

RODRIGUES, V. de C. et al. 2013. O uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar e a saúde do trabalhador rural na região de Itumbiara-GO. **In:** 7º Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica, 2013.

SANTE/11813/2017 (Safety of the food chain pesticides and biocides). 2018. **Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed**. [s.i.]: European Commission. 46 p.

SILVA, L. O.; ALVES, B. H. P.; RODRIGUES, E. C. 2013a. Verificação da Qualidade Físico-Química das águas do Ribeirão Santa Maria no município de Itumbiara-Goiás-Brasil. **Sinergia**, **14**(2):91-97.

SILVA, M. R.; CAMPOS, A. C. E.; BOHM, F. Z. 2013b. Agrotóxicos e seus

Impactos sobre Ecossistemas Aquáticos Continentais. **Revista SaBios**, **8**(2).

SILVÉRIO, F. O. et al. 2012. Análise de agrotóxicos em água usando extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura por cromatografia líquida de alta eficiência. **Quím. Nova**, **35**(10):2052-2056.

SOUZA, L. F. C. B. de et al. 2019. Dertemination of pesticides in the source and drinking waters in Londrina, Paraná, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, **40**(3):1153-1164. DOI: 10.5433/1679-0359.2019v40n3p1153.

SUN, S. et al. 2018. Pesticide pollution in agricultural soils and sustainable remediation methods: a review. **Current Pollution Reports**, p.240-250.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. *PPDB*: Pesticide Properties data base. Hertfordshire, 2020. Disponível em <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>>. Acesso em: 07 jul. 2020.