

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC

CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

RAHISA SCUSSEL

**ESTUDO DE MECANISMOS BIOGEOQUÍMICOS EM AMBIENTES ESTUARINOS:
O USO DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) NA
IDENTIFICAÇÃO DO HERBICIDA IMAZETAPIR EM AMOSTRAS DE ÁGUA E
SEDIMENTOS AQUÁTICOS**

CRICIÚMA

2016

RAHISA SCUSSEL

**ESTUDO DE MECANISMOS BIOGEOQUÍMICOS EM AMBIENTES ESTUARINOS:
O USO DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) NA
IDENTIFICAÇÃO DO HERBICIDA IMAZETAPIR EM AMOSTRAS DE ÁGUA E
SEDIMENTOS AQUÁTICOS**

Trabalho de Conclusão do Curso, apresentado para obtenção do grau de Engenharia Ambiental no Curso de Engenharia Ambiental da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Orientador: Prof. Dr. Carlyle Torres Bezerra de Menezes

CRICIÚMA

2016

RAHISA SCUSSEL

**ESTUDO DE MECANISMOS BIOGEOQUÍMICOS EM AMBIENTES ESTUARINOS:
O USO DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) NA
IDENTIFICAÇÃO DO HERBICIDA IMAZETAPIR EM AMOSTRAS DE ÁGUA E
SEDIMENTOS AQUÁTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Engenharia Ambiental, no Curso de Engenharia Ambiental da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, com Linha de Pesquisa em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Criciúma, 22 de junho de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Carlyle Torres Bezerra de Menezes – Doutor - (UNESC) - Orientador

Prof. Paula Tramontim Pavei - Mestre - (UNESC)

Prof. Yasmine de Moura da Cunha - Mestre - (UNESC)

Para a minha família, com amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço infinitamente aos meus pais, principalmente à minha mãe Valdelir Luiz, que fomentaram minha trajetória até aqui. Por tudo o que sou e me formei, muito obrigada mãe! Igualmente agradeço infinitamente aos meus irmãos, Wendy, Irina, Taivan e Caroline Scussel por se fazerem sempre presentes neste meu caminho, acreditando em mim, me apoiando, ajudando e me confortando em momentos difíceis, a vocês muito obrigada eterno.

Agradeço infinitamente ao meu namorado, Henrique Pavanatti Joaquim, que me apoiou na escolha de cursar Engenharia Ambiental, e que se manteve ao meu lado mesmo durante as crises de choro e raiva perante aos desafios desta jornada, a você Amor muito obrigada eterno.

Agradeço ao professor Dr. Ricardo Andrez Machado de Ávila por ter confiado a mim o Laboratório Multiusuários do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde – MULTILAB; pela oportunidade de estágio e por toda sua inestimável ajuda o agradeço mais uma vez, muito obrigada!

Agradeço ao meu professor orientador Dr. Carlyle Torres Bezerra de Menezes por ter aceitado me acompanhar nesta jornada, por todo esforço e dedicação em sala de aula em prol da qualidade de nossa formação e ainda por todo apoio e crédito em meu trabalho, muito obrigada!

Agradeço ao Eloir Langer, agricultor, que gentilmente cedeu amostra do produto comercial de Imazetapir. Muito obrigada!

Agradeço a equipe do Laboratório de Águas e Efluentes Industriais e do Laboratório de Análises de Solos e Fertilizantes do Iparque /UNESC, em especial ao Rodrigo Bonfante, à Teresinha Lucio do Nascimento e à Maria da Glória da Silva Santos.

Agradeço a Professora M.Sc. Paula Tramontim Pavei enquanto coordenadora do curso de Engenharia Ambiental da UNESC pelo apoio financeiro, e por ter acreditado em mim e no meu trabalho, e ainda agradeço-a por ter aceitado compor a banca deste trabalho, muito obrigada! Assim também agradeço à Professora M.Sc. Yasmine de Moura da Cunha por também ter aceitado compor a banca deste trabalho.

Agradeço imensamente ao Professor M.Sc. Gustavo José Deibler Zambrano pela sua inestimável ajuda, e por todo apoio e motivação durante estes últimos anos de curso.

Agradeço a Claudia Peluso Martins enquanto coordenadora dos Laboratórios de Ensino da Área da Saúde da UNESC, por ter cedido espaço para realização deste trabalho de conclusão de curso.

Agradeço aos meus amigos pela inestimável ajuda, Edson e Jéssica, do Laboratório de Ensino de Química da UNESC. Muito obrigada!

Agradeço a todos os meus colegas e amigos de trabalho dos Laboratórios de Ensino da Área da Saúde - UNESC: à Grazi e Luana por toda cooperação e trabalho em equipe, pela nossa amizade, sou muito feliz em estar na nossa equipe de trabalho! À Marfa por todo companheirismo, inestimável ajuda, e amizade, à Cleir pelo seu coração de mãe, à Talita e Misleide pela cumplicidade, risadas e cooperação, à Fran por suas dicas, e pelas boas conversas, ao William pelas suas cantorias, sua companhia e cooperação. A todos, muito obrigada!

Agradeço aos meus amigos de curso, Felipe Soratto, Artur Michels, e Henrique Hoffmann Maurilio, com vocês cada dia neste curso foi gratificante, desafiador, divertido e emocionante. Ao Felipe Soratto pelas boas risadas, pelo companheirismo, pelas confidências. Ao Artur Michels, pelo companheirismo, pelo apoio, pelos projetos e trabalhos acadêmicos. Ao Henrique Hoffmann pela amizade, pela companhia, pelas boas conversas, e por todos os trabalhos acadêmicos. A vocês muito obrigada!

Agradeço aos meus amigos do grupo de Pesquisa em Biotecnologia, Jonathann, Johnny, Rafael, Bethina, Mírian, Marcia, Amanda e Luiza. A todos vocês, muito obrigada pelos anos de aprendizado, de sorrisos, de trabalho.

Agradeço ao Professor Dr. Tiago Elias Allievi Frizon por gentilmente oportunizar a utilização da infraestrutura de seus laboratórios de pesquisa: Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados - LAPPA e Laboratório de Materiais Avançados - LMA do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM, e ao Dr. Rodrigo Cercena pela grande ajuda nas análises de FT-IR. Muito obrigada.

“I truly believe, that we in this generation, must come to terms with nature, and I think we're challenged as mankind has never been challenged before to prove our maturity and our mastery, not of nature, but of ourselves.”

“Eu realmente acredito, que nós nesta geração, devemos entrar em acordo com a natureza, eu penso que nós estamos sendo desafiados como nunca fomos desafiados antes a provar nossa maturidade e nosso domínio, não da natureza, mas de nós mesmos.” (Tradução Livre)

Rachel Carson (1907-1964)

RESUMO

Dado o atual contexto de exploração dos recursos hídricos, a poluição dos ambientes aquáticos tornou-se acentuada. O ambiente aquático mais frágil neste sentido é o ambiente estuarino. Isso porque os estuários são importantes conexões de águas doces e salgadas, provedores de nutrientes para toda a cadeia alimentar marinha. Neste sentido este trabalho procura investigar os mecanismos biogeoquímicos atuantes nestes ambientes, e a forma como o herbicida Imazetapir contribui para poluição ambiental de ambientes aquáticos estuarinos e também de que forma a presença de outros poluentes, como metais pesados, podem contribuir para os potenciais efeitos sinérgicos capazes de perturbar estes mecanismos. Os estuários em estudo foram o estuário do Rio Araranguá, em Araranguá - SC, e o estuário do Rio Urussanga, em Jaguaruna - SC. A avaliação foi realizada através da coleta de amostras de água e sedimento destes estuários. As amostras do estuário do rio Urussanga foram analisadas a presença de metais e parâmetros físico-químicos e também, assim como as amostras do estuário do Rio Araranguá, analisadas quanto à presença do herbicida Imazetapir, por meio da microextração líquido-líquido - LLME para pré-concentração do analito, seguido pela análise por cromatografia líquida de alta eficiência. Assim, validou-se método cromatográfico de acordo com a Res. ANVISA nº 899 de 2003, obtendo-se coeficiente de correlação 0,99, limite de detecção 0,011082 µg e limite de quantificação de 0,03694 µg. A exatidão do método variou de 54 a 96%, o método tem boa precisão, para repetitividade, com desvio padrão relativo (RSD) entre 1,8 a 7%. Na amostra de água do estuário do Rio Urussanga, coletada em abril, foi quantificada 38,917 mgL⁻¹ de Imazetapir, a concentração no sedimento, 54,9 mgL⁻¹, o que comprova o efeito de sorção e co-precipitação do herbicida. Para as amostras do estuário do Rio Araranguá, coletadas em fevereiro, março e abril, os valores da concentração em água no mês de março, 25,917 mgL⁻¹, mais elevados em relação ao mês de fevereiro, 4,433 mgL⁻¹, e abril 4,417 mgL⁻¹ dão indício de maior contribuição de efluentes contaminados de Imazetapir neste mês, muito provavelmente relacionado ao período de aplicação e persistência destes em água e solo. Nas amostras de água e sedimento do estuário do Rio Urussanga a concentração em Fe total foi igual 2,68 mgL⁻¹ e Mn igual 0,20 mgL⁻¹ demonstram que a concentração destes estão em desacordo com a VMP da Resolução CONAMA nº 357 de 2005, evidenciando

aspectos de poluição ambiental, sendo que o pH encontrado igual a 5,2 favorece a solubilização destes metais e do herbicida, podendo ter efeitos sinérgicos, formando complexos metal-composto orgânico e acarretar um efeito tóxico mais adverso. O mesmo se constata para o sedimento, porém em concentrações superiores: Fe 57650 mgL^{-1} , Mn $556,6 \text{ mgL}^{-1}$ e $54,9 \text{ mgL}^{-1}$ de Imazetapir. Os estudos realizados com o uso de métodos *screening*, tais como o CLAE, demonstraram um bom potencial de confiabilidade e possibilidade de investigação de concentrações muito baixas, o que aliado ao monitoramento utilizando-se bioindicadores, poderá contribuir de forma efetiva para programas de manutenção e monitoramento da qualidade ambiental.

Palavras-chave: Poluição Hídrica. Herbicidas. Agrotóxicos. Cromatografia. Sedimentos.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Imazetapir: protonação e ionização	34
Figura 2 - Consumo de agrotóxicos por incidência de intoxicações em Santa Catarina de 2007 a 2012.....	38
Figura 3 - Localização do ponto de coleta no estuário do Rio Urussanga.	48
Figura 4 - Campanha de amostragem do estuário do Rio Urussanga, Jaguaruna - SC em 12/04/2016. A) Ponto de coleta de amostras, direção oceânica. B) Ponto de coleta de amostras: Rio Urussanga (direção continental).	48
Figura 5 - Localização do ponto de coleta no estuário do Rio Araranguá	49
Figura 6 - Procedimento de coleta de água para análise de metais.....	50
Figura 7 - Procedimento de coleta de amostras de sedimento. Amostragem Jaguaruna - SC, 12/04/2016.	51
Figura 8 - Equipamentos utilizados na microextração líquido-líquido. A) Vórtex <i>Quimis</i> , B) Centrífuga Baby I C) Evaporador rotativo	53
Figura 9 – A) Equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE, disponível no MULTILAB; B) Espectrômetro de Infravermelho com Transformações de Fourier.....	53
Figura 10 - Equipamentos para adequação de fase móvel ao CLAE	54
Figura 11 - Procedimento de Microextração líquido-líquido	56
Figura 12 - Procedimento de Microextração líquido-líquido de amostras de sedimento	57
Figura 13 - Pico do padrão de Imazethapyr com tempo de retenção 2,01	62
Figura 14 - Cromatograma da amostra padrão de Imazetapir com tempo de retenção de 2,7 minutos.....	63
Figura 15 - Espectro da análise FTIR da amostra padrão de Imazetapir submetida ao CLAE.....	64
Figura 16 - Formula estrutural do Imazetapir com destaque de moléculas presentes no espectro infravermelho da amostra padrão.....	65
Figura 17 - Curva de calibração do método cromatográfico para identificação e quantificação de Imazetapir.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação do pH, concentração de íons H^+ com o significado químico.	32
Tabela 2 - Resultados de linearidade e da curva analítica	65
Tabela 3 - Resultados da determinação estatística dos limites de detecção e quantificação.	66
Tabela 4 - Resultado de precisão e exatidão do método cromatográfico.....	67
Tabela 5 - Quantificação de Imazetapir por CLAE amostras do Estuário do Rio Urussanga.....	68
Tabela 6 - Quantificação de Imazetapir por CLAE em amostras do estuário do Rio Araranguá.....	69
Tabela 7 - Análises de metais em amostra de água do estuário do Rio Urussanga.	70
Tabela 8 - Análises físico-químicas em amostra de água do estuário do Rio Urussanga.....	72
Tabela 9 - Resultados da amostragem de sedimento do Estuário Rio Urussanga ...	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APA	Área de Proteção Ambiental
AGRECO	Associação dos Agricultores Ecológicos das Encostas da Serra Geral
AGROFIT	Sistemas de Agrotóxicos Fitossanitários
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DOC	Carbono orgânico dissolvido
Eh	Potencial de Oxidação-redução
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
FT-IR	Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformações de Fourier
IPAT	Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas da UNESC
IPARQUE	Parque Científico e Tecnológico da UNESC
LLME	Microextração Líquido-Líquido
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MPA	Ministério da Pesca e Aquicultura
MULTILAB	Laboratório Multiusuários do PPGCS
NBR	Norma Brasileira
OD	Oxigênio Dissolvido
PNGC	Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro
PPGCS	Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde
pKa	Constante de ionização ácido-base
pH	Potencial hidrogeniônico
RSD	Desvio Padrão Relativo
SINAN	Sistema de Informação de Agravos de Notificação
SINDAG	Sindicato Nacional das Empresas de Aviação Agrícola
UHPLC-MS	Ultra Cromatografia Líquida Alta eficiência acoplada à Espectrometria de Massas
VMP	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 ANÁLISE INTEGRADA DA QUALIDADE AMBIENTAL E GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS	18
2.2 ZONAS COSTEIRAS E ASPECTOS BIOGEOQUÍMICOS DE ESTUÁRIOS.....	20
2.3 TRANSPORTE DE POLUENTES EM AMBIENTES AQUÁTICOS	23
2.3.1 Sedimentos aquáticos	24
2.4 PESTICIDAS COMO FONTE DE CONTAMINAÇÃO DE ECOSISTEMAS AQUÁTICOS	26
2.5 PESTICIDAS E IMPACTOS NA SAÚDE.....	28
2.6 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DE PESTICIDAS.....	30
2.6.4 Constantes de Ionização Ácido-Base (pK_a)	33
2.7 HERBICIDAS DA RIZICULTURA: IMAZETAPIR	34
2.8 O CONSUMO DE PESTICIDAS NO CONTEXTO DA AGRICULTURA BRASILEIRA E CATARINENSE	36
2.9 ECODESENVOLVIMENTO TERRITORIAL E GESTÃO DOS RECURSOS COMUNS	39
2.9.1 Práticas alternativas à agricultura moderna	41
2.9.2 Agroecologia na perspectiva catarinense do ecodesenvolvimento territorial	43
3 METODOLOGIA	46
3.1 DELIMITAÇÃO DA ÁREA DA PESQUISA	47
3.2 CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM DE ÁGUA E SEDIMENTO	47
3.2.1 Os pontos de amostragem	47
3.2.2 Procedimento de coleta de amostras de água	50
3.2.3 Procedimento de coleta de amostras de sedimento	51
3.4 ANÁLISES LABORATORIAIS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTO	51
3.4.1 Instrumentação e reagentes	52
3.4.2 Micro-extração líquido-líquido – LLME	54
3.4.3 Cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE	57
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS	62

4.1 VALIDAÇÃO <i>IN HOUSE</i> DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO	62
4.1.1 Especificidade e seletividade	62
4.1.2 Linearidade e curva de calibração	65
4.1.3 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)	66
4.1.4 Exatidão e Precisão.....	67
4.2 ANÁLISES E ENSAIOS LABORATORIAIS DE ÁGUA E SEDIMENTO	67
5 CONCLUSÕES	75
REFERÊNCIAS.....	77
APÊNDICE(S).....	84
APÊNDICE A – Curva de Calibração do Método Cromatográfico para identificação de Imazetapir.....	85
APÊNDICE B - Espectro FT-IR da amostra padrão de Imazetapir submetida ao CLAE.....	86
APÊNDICE C – Cromatogramas das amostras de água do Estuário do Rio Urussanga.....	87
APÊNDICE D – Cromatogramas das amostras de sedimento do Estuário do Rio Urussanga.....	93
APÊNDICE E – Cromatogramas da amostra de água coletadas em março do Estuário do Rio Araranguá.....	96
APÊNDICE F – Cromatogramas da amostra de sedimento coletada em março do Estuário do Rio Araranguá.....	99
APÊNDICE G – Cromatogramas da amostra de água coletada em abril do Estuário do Rio Araranguá.....	102
APÊNDICE H – Cromatogramas da amostra de sedimento coletada em abril do Estuário do Rio Araranguá.....	108
ANEXO(S).....	111
ANEXO A – Relatório de Ensaio: amostra de água do Estuário Rio Urussanga.....	112
ANEXO B – Relatório de Ensaio: amostra de sedimento do Estuário do Rio Urussanga.....	114

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos de forma mais intensa os recursos hídricos vêm se tornando corpos receptores de cargas residuais de diversos processos e atividades antrópicas. Estas cargas podem ser geradas por diversas atividades humanas, tais como o uso doméstico da água, o uso industrial, ou ainda no uso para irrigação e de outras atividades agrícolas.

Neste contexto, a poluição hídrica tem como grande contribuição, entre outras, a agricultura com o uso de insumos químicos, aquela que tem por objetivo a produção mercantilizada, acarretando na utilização de insumos tais como agrotóxicos para alavancar essa produção.

De acordo com Melo et al (2010), os impactos gerados na utilização destas substâncias têm sido motivo de preocupação, porque muitas vezes estes compostos acabam atingindo organismos não-alvo e degradando a qualidade ambiental.

A tecnologia agrícola atualmente aplicada no Brasil está intrinsecamente relacionada com o uso de agrotóxicos. Conforme Mota (2009) “do ponto de vista produtivo, são inquestionáveis os altos níveis de produtividade proporcionados pela difusão dessa tecnologia no campo.” Porém os agrotóxicos são um grupo de substâncias com diferentes níveis de toxicidade humana e ambiental, deixando as populações humanas vulneráveis às contaminações à medida que a prática agrícola torna-se dependente da utilização dos agrotóxicos (MOTA, 2009).

A poluição hídrica consequente do uso de agrotóxicos tem se caracterizado com maior frequência no Brasil, uma vez que o país tem liderado o consumo destas substâncias na produção agrícola.

De acordo com Arias et al (2007, p.62)

os principais contaminantes de origem agrícola são os resíduos de fertilizantes e os agrotóxicos. [...] podem atingir os corpos d'água diretamente, através da água da chuva e da irrigação, ou indiretamente através da percolação no solo, chegando aos lençóis freáticos.

A perda da qualidade ambiental está relacionada às quantidades significativas dos agrotóxicos que estão contaminando os mais diversos recursos naturais.

Conforme Oga; Zanini (2003, p. 152)

a exposição de substâncias químicas no ambiente de trabalho e no ambiente de vida pode provocar um efeito tóxico que pode causar alteração no estado de saúde dos trabalhadores ou nas pessoas que trabalham e vivem, respectivamente, em tais ambientes.

Um exemplo da potencialidade toxicológica destes produtos são os casos de intoxicação por agrotóxicos notificados em 2011, 38,06% foram acidentes individuais (4227 casos), 41,34% foram tentativas de suicídio (4591 casos), e 11,82% foram em circunstâncias ocupacionais (1313 casos) destes, 758 casos foram registrados na região sudestes, seguida da região sul com 276 registros (SINTOX/FIOCRUZ, 2016).

Neste sentido, os ambientes que se propõe investigar neste trabalho são os que contemplam alguns dos ambientes de vida humana e o ambiente estuarino, que possui grande importância ecológica devido suas características biológicas e físico-químicas, abrigando o ecossistema de manguezal, provedor de importantes serviços ecossistêmicos, como os relacionados a alimentação e reprodução de espécies do ambiente aquático continental e do ambiente aquático marinho (SOARES, 2010).

A área geográfica deste trabalho compreende os estuários do Rio Araranguá, localizado no município de Araranguá, SC e do Rio Urussanga, localizado na Barra do Torneiro em Jaguaruna, SC. Estas áreas são caracterizadas pelo o uso e ocupação do solo destinado para fins de agricultura. De acordo com Savi et al (2012), a bacia hidrográfica do rio Urussanga abrange atividades de mineração de carvão, mineração de argila, e mineração de areia, além de atividades agrossilvipastoris (rizicultura e pastagem), e pesca artesanal, e o Rio Urussanga é significativamente afetado pelas atividades antrópicas de mineração de carvão e atividades agrícolas que poluem o corpo hídrico. Assim a forma de ocupação e uso do solo torna a saúde ambiental da região de estudo muito sensível, pela complexidade de fontes poluidoras.

Neste sentido este trabalho teve como objetivo geral o estudo de mecanismos biogeoquímicos em ambientes estuarinos, por meio da identificação e quantificação do agrotóxico do tipo herbicida, Imazetapir, utilizados na rizicultura da região de estudo. Os objetivos específicos foram os seguintes:

- I. Realizar estudos na perspectiva da gestão dos recursos comuns e do ecodesenvolvimento territorial com vistas a contribuir para a análise integrada da qualidade dos recursos hídricos em ambientes estuarinos;
- II. Realizar estudos sobre os mecanismos biogeoquímicos relacionados à difusão de poluentes em ambientes estuarinos, com ênfase na difusão do herbicida Imazetapir;
- III. Caracterizar água e sedimento quanto à presença do herbicida Imazetapir e de forma físico-química o ambiente estuarino do Rio Urussanga e do Rio Araranguá.
- IV. Validar *in house* o método cromatográfico em CLAE para identificar o herbicida Imazetapir em amostras de água e sedimentos aquáticos.

Portanto, a escolha de análise por CLAE justifica-se, porque, conforme Guimarães e Collins (1997) esta tecnologia é capaz de realizar análises quantitativas de uma vasta gama de compostos presentes em vários tipos de amostras, em escala de tempo reduzida, em poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ANÁLISE INTEGRADA DA QUALIDADE AMBIENTAL E GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS

O contexto atual de exploração dos recursos naturais traz o que Macêdo (2001) denomina de crise de falta de água. Vesilind e Morgan (2011) afirma que os seres humanos são sociáveis e, no processo de congregação nas cidades, criaram problemas para o fornecimento de água suficiente e para o descarte do consequente efluente.

A água é a substância mais abundante da biosfera, disponível em seus três estados, sólido, líquido e gasoso. A água é o componente majoritário dos seres vivos, podendo representar 65 a 95% da massa da maior parte dos seres vivos. Ainda 90% de todos os organismos vivos estão submersos na água, e os outros 10%, permanecem num “oceano” de vapor d’água (MACÊDO, 2004).

A água, assim como outros recursos naturais, foi negligenciada pelas estruturas políticas, socioeconômicas, e pelo pensamento positivista, isso se deve ao fato de que a abundância de água, segundo Macêdo (2001), causa uma falsa sensação de inesgotável, mas o quadro de disponibilidade deste recurso é alarmante.

De acordo com Braga, et al (2002), apesar de existir água em abundância, nem toda a água é diretamente aproveitável pelo ser humano. Do total de água do planeta 96,5 % estão nos oceanos, isto significa que essa água não pode ser diretamente utilizada para o abastecimento humano, porque as tecnologias atualmente disponíveis para a dessalinização são processos bastante caros quando comparados ao tratamento de água convencional. A água presente nas geleiras e calotas polares, aproximadamente 70% da água doce, estão muito distantes dos centros consumidores e sua captação seria mais complexa por estarem localizadas em ambientes hostis, inviabilizando a implantação desse processo que teria também como uma de suas implicações elevados custos de transporte (BRAGA, et al, 2002).

Considerando este preocupante cenário, Victorino (2007 p.17), faz uma analogia que evidencia a tênue disponibilidade deste recurso: “Se juntarmos 1,5 litro de água, como a encontramos no planeta, e a dividirmos proporcionalmente, a

quantidade de água doce disponível seria equivalente a uma única e insignificante gota.”

Cabe salientar que a disponibilidade deste recurso não está somente relacionada à sua quantidade, mas também com a sua qualidade. Neste sentido BRAGA, et al (2002, p. 72) coloca que

É fundamental que os recursos hídricos apresentem condições físicas e químicas adequadas para sua utilização pelos organismos. [...] devem conter substâncias essenciais à vida e estar isentos de outras substâncias que possam produzir efeitos deletérios aos organismos [...]. Assim, disponibilidade de água significa que ela está presente não somente em quantidade adequada em uma dada região, mas também que sua qualidade seja satisfatória para suprir as necessidades de um determinado conjunto de seres vivos (biota).

Portanto a atual crise ambiental elucida o pressuposto de que a água trata-se de recurso finito, que necessita de fomento em forma de políticas, cultura e mudanças de paradigmas para a perpetuação de sua disponibilidade.

O consumo per capita atual de água pelo homem segundo Macêdo (2001) é o maior dos últimos séculos e da história da humanidade. Macêdo (2001) ainda coloca que atualmente 29 países não possuem água doce disponível para toda a população. Segundo Victorino (2007) a situação mais crítica está na Ásia onde, 60% da população vive com apenas 32% da água doce disponível.

Esse significativo aumento no consumo de água, comparado com as populações humanas acendestes, está relacionado aos diversos usos que este recurso apresenta no mundo atual, e como os seres humanos têm se desenvolvido em termos socioeconômicos.

Segundo Benedito Braga, et al (2002, p.76), “a água é um dos recursos mais intensamente utilizados.” Os autores, Braga, et al (2002), ainda complementam que, o ser humano não tem restringido o uso da água apenas para suas necessidades metabólicas, mas também para outros fins, como abastecimento industrial; para irrigação; etc, e também os corpos hídricos são alternativas de recreação para o ser humano, pela natação, esportes aquáticos, pesca e navegação esportiva.

A unidade básica para gestão da qualidade ambiental e de recursos hídricos é a bacia hidrográfica, que

[...] como unidade de planejamento já é de aceitação mundial, uma vez que esta se constitui num sistema natural bem delimitado geograficamente, onde

os fenômenos e interações podem ser integrados a priori pelo input e output, assim bacias hidrográficas podem ser tratadas como unidades geográficas, onde os recursos naturais se integram. (NASCIMENTO e VILLAÇA, 2008, p. 107).

Nascimento e Villaça (2008) ainda colocam que há dois momentos na gestão da bacia hidrográfica que devem ser considerados: de implantação de políticas públicas, zoneamento de uso integrado solo e recursos hídricos, e o segundo momento de interpretação, em vistas da capacidade de gerenciar conflitos dos múltiplos usos.

A bacia hidrográfica, conforme Nascimento e Villaça (2008), por ter limites bem definidos, possibilita melhor planejamento e gerenciamento dos aspectos ambientais, atrelados à incorporação também dos aspectos socioeconômicos.

“A bacia hidrográfica constitui um processo descentralizado de conservação e proteção ambiental, tornando-se um estímulo para a integração da comunidade e a integração institucional.” (NASCIMENTO e VILLAÇA, 2008, p. 109).

Neste contexto o planejamento e a gestão dos recursos hídricos e também dos demais recursos naturais contemplados pela bacia hidrográfica deve ser integrado, na medida em que envolva políticas públicas, tecnológicas e de educação, para que também inclua a participação dos grupos usuários destes recursos.

2.2 ZONAS COSTEIRAS E ASPECTOS BIOGEOQUÍMICOS DE ESTUÁRIOS

O ordenamento jurídico brasileiro contempla de certa forma que a gestão dos bens relacionados ao meio ambiente deve ser integrada, no sentido de que o texto jurídico da lei e das resoluções que estabelecem o Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro - PNGC, a lei nº 7661 de 1988, e a resolução CIRM¹ nº005/97 que aprova o Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro II, estabelecem afinidade com a Política Nacional do Meio Ambiente e com a Política Nacional dos Recursos do Mar (BRASIL, 1988).

De acordo com a Lei nº 7661. Art. 2º. Parágrafo único “[...] considera-se Zona Costeira o espaço geográfico de interação do ar, do mar e da terra, incluindo seus recursos renováveis ou não, abrangendo uma faixa marítima e outra terrestre

¹Comissão Interministerial para os Recursos do Mar

[...]” (BRASIL, 1988). Este conceito claramente contempla os processos ecológicos da zona costeira, a interação físico-química e biológica, e ainda a intrínseca relação socioambiental e territorial.

O PNGC deverá, portanto, prever o zoneamento de usos e atividades na zona costeira e priorizar a conservação e a proteção dos bens ambientais (BRASIL, 1988).

Os estuários são áreas de grande importância ecológica, devido suas características físico-químicas e biológicas, podendo abrigar o ecossistema de manguezal, caracterizando-se numa interação de águas continentais e marinhas, fazendo dos estuários uma conexão para espécies destes ambientes aquáticos, possibilitando serviços ecológicos como a reprodução e alimentação destas espécies (SOARES, 2010). Neste sentido, nos ambientes estuarinos está legalmente priorizada a conservação e a proteção ambiental.

Campos (2010) coloca que o estuário é um corpo d’água costeiro semifechado que tem conexão aberta com o mar, e nesta interação há significativa diluição da água do mar pela presença de águas doces provenientes deste corpo d’água, ou seja, a salinidade é no estuário significativamente diferente daquela do oceano aberto.

Desta forma os estuários podem ser classificados a partir das características morfogeológicas: laguna, estuário e delta; e de características de circulação e estratificação da água (ALFREDINI; ARASAKI, 2009).

Conforme Campos (2010) desde o nordeste brasileiro até Santa Catarina há a formação de manguezais em áreas de estuário, os quais são “caracterizados por um solo lodoso muito rico em matéria orgânica, densa vegetação com árvores de raízes aéreas, e grande variedade de espécies animais que vão de micro-organismos a crustáceos, moluscos e peixes.” (CAMPOS, 2010, p.107). “As raízes das plantas auxiliam a ligação sedimentar e previnem, pela sua retenção, novas erosões.” (ALFREDINI; ARASAKI, 2009, p.206).

A cadeia alimentar marinha tem por base vegetais microscópicos chamados de *fitoplâncton*. Para estes micro-organismos, produtores primários, isto é, que realizam fotossíntese, espécies químicas como nitrato, fósforo, dióxido de carbono, água e micronutrientes como ferro, cobre e zinco, são essenciais para o adequado metabolismo, pois estes nutrientes são incorporados através do processo

de fotossíntese. Para viabilizar o processo de fotossíntese e obter a glicose, é requerida uma energia de 2.870 kJ/mol, e é a luz que fornece esta energia que sustenta praticamente toda cadeia trófica dos oceanos. A luz visível é rapidamente absorvida pela água e pelo material particulado, o que culmina para que a zona fótica fique entre os 100 a 200 primeiros metros de profundidade. Quanto menor for a turbidez e mais intensa for a insolação, mais profunda será a zona fótica (CAMPOS, 2010).

A área estuarina é o encontro de águas de características químicas muito distintas o que causa significativas modificações nas espécies químicas deste meio, caracterizando os estuários como importantes conexões entre o ambiente aquático marinho e continental, pois isso os fomenta a serem grandes exportadores de nutrientes e matéria orgânica para os oceanos (CAMPOS, 2010).

O processo de transporte de nutrientes no estuário ocorre por meio da diferença de densidade entre as águas, salgada e doce, na extremidade marítima ao aporte fluvial, promovendo um fluxo de avanço da água salgada pelo fundo, pois esta é mais densa, e um movimento compensatório da água doce em direção ao mar. Essa circulação promove o transporte de sedimentos finos para a terra, sendo o transporte de sedimentos em suspensão a principal forma de transporte estuarino (ALFREDINI; ARASAKI, 2009).

Este contexto torna as zonas costeiras estuarinas importantes regiões de aporte de nutrientes e para o equilíbrio dinâmico dos oceanos. Conforme Campos (2010) o termo nutrientes tem sido usado para referir aos sais nitrato, fosfato e silicato, os quais podem ser encontrados naturalmente nas águas. “A proporção relativa entre essas espécies químicas varia, principalmente, de acordo com o pH e a força iônica da água.” (CAMPOS, 2010, p.61).

De acordo com Alfredini e Arasaki (2009) a característica do material e a salinidade também tem muita importância no transporte sedimentar, e, portanto no transporte de nutrientes.

A distribuição vertical dos nutrientes na coluna d'água do oceano é caracterizada pela baixa concentração dessas espécies químicas (nutrientes) na superfície dos oceanos, como consequência do processo fotossintético. Na zona fótica ocorre também um processo de reciclagem desses nutrientes, que são remineralizados pelo processo de digestão bacteriana dada a morte do *fitoplâncton*,

porém este processo não é totalmente eficaz, tendo transporte de material orgânico biogênico para a zona afótica. Esse processo pode também ser viabilizado pela ação do *zooplâncton* ao consumirem o *fitoplancton* e produzirem material detrital. Assim há um aumento gradual na concentração a medida do aumento na profundidade (CAMPOS, 2010). Ainda o comportamento do estuário, a longo prazo, estará sujeito à intrínseca dependência da taxa de acumulação de material em seu leito, e dos processos de circulação destes materiais (ALFREDINI; ARASAKI, 2009).

Este processo natural de modificação ou de biodisponibilidade das espécies químicas, que em grande maioria são os nutrientes biodisponíveis para sustentar a cadeia trófica, pode ser comprometido pela presença de cargas poluentes provenientes de efluentes de diversos usos e ocupação do solo do qual o ambiente estuarino está sobre influência.

2.3 TRANSPORTE DE POLUENTES EM AMBIENTES AQUÁTICOS

O comportamento de substâncias químicas liberados no meio ambiente é influenciado por variáveis ambientais, ou seja, a transformação e degradação destas substâncias irão depender de três processos ambientais: químico, a exemplo reações fotoquímicas; biológico, como a ação microbiana em solo e sedimentos aquáticos; e físico como exemplo a solubilidade e a sedimentação gravitacional (FERNICOLA, BOHER-MOREL e BAINY, 2003).

Em geral, os processos de transporte de compostos químicos tóxicos no meio aquático depende principalmente de dois fenômenos: advecção e difusão.

O transporte por advecção é aquele que não deforma a substância que está sendo transportada no espaço. [...] O transporte por difusão refere-se ao espalhamento (para o caso de escalares) ou à diluição (para o caso de poluentes) da matéria ao longo do tempo. (FRAGOSO Jr, FERREIRA e MARQUES, 2009, p. 87).

O transporte de massas em ambientes aquáticos pode ocorrer através da advecção, que é o transporte através da corrente de água, e pela dispersão que é o transporte devido a mistura do corpo d'água (coluna d'água), e pode ocorrer em três dimensões espaciais (SCHNOOR, 1996).

Segundo Schnoor (1996), os químicos tóxicos em baixas concentrações em águas naturais, existem em fase dissolvida e uma fase sorvida. As substâncias

dissolvidas são transportadas com a velocidade da correnteza enquanto que as substâncias adsorvidas em partículas coloidais ou em suspensões finas são transportadas na velocidade da correnteza, mas com um processo de transporte adicional de sedimentação, deposição e ressuspensão.

Esses fenômenos de transporte em meio aquático subsidia as técnicas de *screening* sugeridos pela EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos: solubilidade dos pesticidas em água (transporte por advecção); coeficiente de adsorção de matéria orgânica do solo; especiação (transporte por dispersão-difusão) (MILHOME et al, 2009).

2.3.1 Sedimentos aquáticos

A matéria transportada no ambiente aquático quando não solubilizada na coluna d'água virá compor o sedimento, resultante do processo de transporte adicional de sedimentação, deposição e ressuspensão (SCHNOOR, 1996).

“Os sedimentos podem ser definidos como materiais particulados, antropogênicos ou formados *in situ*, depositados ao fundo dos ambientes aquáticos, imediatamente abaixo da camada de água.” (LOMBARDI e FERNANDEZ, 2008, p. 376).

Isto é, todo o material particulado que possui tendência de decantar e depositar-se ao fundo formará os sedimentos. De acordo com Lombardi e Fernandez (2008) estes são heterogêneos em características físicas, químicas e biológicas, uma vez que são de diferentes fontes, desde fragmentos de rochas e minerais, e da decomposição ou síntese de compostos orgânicos, como da interação biogeoquímica explanada por Campos (2010).

Os sedimentos, portanto, são caracterizados por depósitos de fontes de materiais, contaminantes ou não, para o ambiente adjacente. Neste sentido a caracterização físico-química é instrumento de averiguação do grau de contaminação em relação a pontos de referência e do grau de exposição da biota aos compostos químicos presentes (LOMBARDI e FERNANDEZ, 2008).

A concentração dos produtos químicos e sua biodisponibilidade sofrem elevada variação devido à associação diferenciada com as partículas e outros compostos presentes no sedimento.

[...] variações de temperatura, potencial de óxido-redução, pH, alcalinidade, matéria orgânica dissolvida, concentração de outros produtos químicos, nutrientes, estado nutricional da população e sua história prévia ao contaminante são fatores que irão, direta ou indiretamente, atuar sobre a toxicidade dos contaminantes presentes no sedimento. (LOMBARDI e FERNANDEZ, 2008, p. 377).

Por isso concentrações semelhantes de um elemento e/ou composto químico normalmente exibem diferenças na toxicidade, considerando diferentes sedimentos (LOMBARDI e FERNANDEZ, 2008). Assim, o potencial de toxicidade de águas estuarinas e sedimentos estuarinos estarão associados a processos dinâmicos, biogeoquímicos e físico-químicos, já que esta região de menor energia hidrodinâmica determina a presença de material muito fino, o qual por sua vez possui elevada superfície específica, possuindo superfícies altamente reativas capazes de interagir com superfícies de outras partículas e de substâncias dissolvidas (WASSERMAN e WASSERMAN, 2008).

De acordo com Wasserman e Wasserman (2008) “a presença de metais no sedimento é uma garantia de persistência da contaminação durante períodos muito prolongados.” Neste sentido se origina a metodologia de avaliação de sedimentos através da coluna sedimentar, donde se faz uma amostragem de testemunhos em sedimentos deposicionais, subsidiando a análise da evolução temporal do aporte de determinados compostos em sedimentos.

Os metais associados a matriz sedimentar podem estar biodisponíveis aos organismos aquáticos quando estes se apresentam sob formas metabolizáveis, como formas dissolvidas, íons adsorvidos à partículas, associados a complexos orgânicos metabolizáveis, associados a quelatos (WASSERMAN e WASSERMAN, 2008).

Logo, a caracterização dos sedimentos é de suma importância para definir interações e processos biogeoquímicos de vários nutrientes e de compostos contaminantes, e bem como do processo de transporte de poluentes em ambientes aquáticos através da interação de sedimento e coluna d'água.

Além disso, a análise dos testemunhos da coluna sedimentar pode dar poderosos indícios a respeito do histórico de deposição de metais pesados ou de outros compostos.

2.4 PESTICIDAS COMO FONTE DE CONTAMINAÇÃO DE ECOSISTEMAS AQUÁTICOS

Os pesticidas são definidos por Melo et al (2010) como substâncias químicas com ação tóxica, que tem como ingredientes ativos compostos químicos formulados para aumentar o potencial produtivo, prevenir doenças e combater ou destruir pragas que possam interferir no processo produtivo agrícola.

Porém como Melo et al (2010) coloca, os impactos gerados na utilização destas substâncias têm sido motivo de preocupação, porque muitas vezes estes compostos acabam atingindo organismos não-alvo e degradando a qualidade ambiental.

De acordo com Melo et al (2010) no Brasil o consumo de agrotóxicos tem crescido no decorrer dos anos como consequência à elevação no número da população.

Os variados processos biológicos, físico-químicos, e bioquímicos tornam provável que os agrotóxicos atingem outros organismos e compartimentos além dos quais estão destinados.

Conforme Carson (2010, p. 47) “o problema da poluição da água por pesticidas pode ser compreendido apenas no contexto, como parte do todo ao qual pertence: a poluição do meio ambiente total da humanidade.”

A qualidade da água é medida a partir de parâmetros com padrões de referência estabelecidos por resoluções brasileiras, como Resolução CONAMA nº 357 de 2005 que classifica os recursos hídricos por usos preponderantes e dispõe sobre seus padrões de qualidade, e outros padrões estabelecidos por órgãos internacionais de proteção ambiental (GRÜTZMACHER, et al, 2008).

Uma das fontes de contaminação muito significativa de água superficial é a atividade de agricultura convencional, a qual emprega agrotóxicos de diferentes estruturas químicas (ZANELLA, et al, 2002).

Conforme Papadakis et al (2015) os agrotóxicos entram em contato com as águas superficiais principalmente através do escoamento superficial e drenagem. Papadakis et al (2015) ainda colocam que o quantitativo destes agrotóxicos perdidos nos campos da agricultura e transportadas para as águas de superfície depende de vários fatores, incluindo as características do solo, a topografia, o clima

(principalmente de chuvas intensas), práticas de gestão agrícola e as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos.

De acordo com Reimche et al (2015), as taxas de dissipação, persistência e destino ambiental de herbicidas está intrinsecamente relacionada às características físico-químicas deste, como pressão de vapor, solubilidade em água, e ainda fatores ambientais como degradação microbiológica e química, volatilização, captação por plantas e fotólise (GOETZ 1990 apud REIMCHE et al 2015) podem interferir nos processos de dispersão ambiental destes agrotóxicos.

Há relatos de parâmetros de qualidade da água sendo impactados pela aplicação de herbicidas (REIMCHE, et al 2015), como alterações na comunidade primária, alterando oxigênio dissolvido. Assim, este tipo de substância torna por modificar o ambiente aquático comprometendo a biogeoquímica de importantes espécies químicas relacionadas ao equilíbrio da cadeia trófica marinha.

Carson (2010) evidencia que a natureza não funciona compartimentalizada, ou seja, a distribuição de água na Terra é sistêmica, não sendo possível acrescentar pesticidas em uma massa de água sem assumir o risco de contaminar outros corpos hídricos.

O risco intrínseco da contaminação química das águas está na formação de misturas desconhecidas com efeitos desconhecidos e com consequência devastadora, uma vez que a água sustenta cadeias de vida, e os nutrientes são transferidos ao longo da cadeia, ou seja, os estes venenos químicos entrarão nestes ciclos. Toda a cadeia de envenenamento se apoia em uma base de plantas minúsculas, o *fitoplancton*, que devem ser os concentradores originais do veneno (CARSON, 2010).

De acordo com Mozeto e Zagatto (2008) biomagnificação diz respeito ao aumento na concentração de resíduos químicos em organismos nos níveis mais alto da cadeia trófica, pelo resultado da dieta destes, onde a fugacidade nos níveis tróficos de determinada espécie química aumenta e é maior do que a fugacidade da mesma na água.

Neste sentido o risco da contaminação aquática de químicos está relacionada à fatores de bioacumulação, a razão da concentração no tecido animal pela concentração em compartimento ambiental externo, a exemplo a água, (MOZETO; ZAGATTO, 2008), e principalmente ao fenômeno de biomagnificação.

2.5 PESTICIDAS E IMPACTOS NA SAÚDE

O alerta para o uso indiscriminado de pesticidas foi dado através da publicação de *Silent Spring* – Primavera Silenciosa de Rachel Carson em 1962 e do livro *Pesticides and the Living Landscape*, de Robert L. Rudd, em 1964 (GARCIA, 2001).

De acordo com Lear (2010, p.15) Primavera Silenciosa “desafiou deliberadamente a sabedoria de um governo que permitia que substâncias tóxicas fossem lançadas no meio ambiente antes de saber as consequências de seu uso a longo prazo.” Lear (2010) coloca que Rachel Carson neste livro denuncia a submissão da ciência e da tecnologia à indústria química que estava em busca de lucros e do controle de mercado, além de que Carson, segundo Lear (2010) também questiona em Primavera Silenciosa o direito moral do governo de “deixar seus cidadãos desprotegidos diante de substâncias que eles não poderiam evitar fisicamente nem questionar publicamente.” (LEAR, 2010, p. 15).

Carson (2010) coloca que na química normal do corpo humano há uma disparidade de causa e efeito, ou seja, uma quantidade muito pequena como dois décimos de milésimos de um grama de iodo, a exemplo, pode significar a diferença entre saúde e doença.

Pela primeira vez na história do mundo, agora todo ser humano está sujeito ao contato com substâncias químicas perigosas, desde o instante que é concebido até sua morte. No período de menos de duas décadas desde que estão em uso, os pesticidas sintéticos foram amplamente distribuídos por todo mundo animado e inanimado que se encontram praticamente em todos os lugares. Eles têm sido encontrados em quase todos os grandes sistemas fluviais e até mesmo nos cursos de água subterrânea [...]. Resíduos desses produtos químicos permanecem no solo no qual foram aplicados uma dúzia de anos antes. Eles entram e se alojam no corpo de peixes, pássaros, répteis [...]. Essas substâncias foram encontradas até em peixes de remotos lagos situados em montanhas, em minhocas que escavam o solo, em ovos de pássaros – e nos próprios seres humanos. (CARSON, 2010, p.29).

Para ilustrar o risco da ascensão da utilização dos pesticidas modernos, ou pesticidas orgânicos, Carson (2010), explica a partir da molécula de um hidrocarboneto simples, o metano, CH_4 , a manipulação capaz de produzir infinitos compostos orgânicos.

Segundo Carson (2010) os químicos de sua época, descobriram que podiam desligar um átomo de hidrogênio, ou todos, desta molécula de metano, e

substituí-los por outros elementos, a exemplo o átomo de cloro, e assim obtendo-se os famosos organoclorados. E ao invés de manipular uma simples molécula de metano, poderiam fazê-lo com moléculas mais complexas, de hidrocarbonetos formados por muitos átomos de carbono, dispostas em anéis e cadeias, unidos por uma grande variedade de grupos químicos (CARSON, 2010).

[...] eles destroem enzimas cuja função é proteger o corpo contra danos; bloqueiam os processos de oxidação que fornecem energia para o corpo; impedem o funcionamento normal de vários órgãos e podem desencadear em certas células, a lenta e irreversível mudança que conduz às doenças malignas. (CARSON, 2010, p.30).

Carson (2010) coloca que o mito de os pesticidas não ter ação prejudicial é atribuído ao fato que muitas pessoas foram expostas a estas substâncias em tempos de guerra, e não sofreram efeitos maléficos de imediato, o que levava a deduzir a inofensiva ação destes compostos. Porém as evidências de envenenamento cada vez mais frequente levaram cientistas contemporâneos, a admitirem que o risco potencial fora subestimado.

Além do DDT – diclorodifeniltricloroetano, outros hidrocarbonetos clorado, como o clordano, poderia intoxicar uma pessoa por todas as vias possíveis de contato, podendo ser absorvido pela pele, aspirado na forma de spray ou pó, e absorvido pelo aparelho digestivo no caso de ingestão de resíduos em alimentos contaminados. Também o heptacloro, um dos componentes do clordano, e também comercializado como outro pesticida, é capaz de se armazenar em elevadas concentrações em gordura. Além de poder se transformar em epóxido de heptacloro, uma substância mais tóxica que o heptacloro, que é quatro vezes mais tóxico que o clordano (CARSON, 2010).

Conforme Carson (2010), outro grupo de pesticidas que contém uma das substâncias químicas mais venenosas do mundo, é a alquila, ou ainda os fosfatos orgânicos, os quais têm habilidades de destruir enzimas, como a colinesterase, que é a responsável por inibir a produção excessiva de acetilcolina, uma substância conhecida como transmissor químico, essencial para o funcionamento normal do sistema nervoso, a qual em quantidades superiores ao normal pode ocasionar tremores, espasmos musculares, convulsões e morte (CARSON, 2010).

Os fosforados possuem uma vida relativamente curta em comparação aos clorados, porém o tempo é suficiente para os efeitos serem fatais. Ainda o efeito pode ser potencializado na presença de um segundo fosfato orgânico. Essa

potencialização pode ocorrer “quando um componente destrói a enzima do fígado responsável pela desintoxicação do outro.” (CARSON, 2010, p.42).

Conforme Carson (2010) os herbicidas variam muito de ação no organismo, e podem afetar tanto tecidos vegetais como animais, alguns podem agir no metabolismo, outros induzem tumores malignos, e outros alteram o material genético.

2.6 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DE PESTICIDAS

Os pesticidas têm características físico-químicas distintas em função de composições variadas com arranjos moleculares bem distintos. Tais propriedades interagem diferentemente com os compartimentos ambientais resultando em padrões de comportamento em função da tipologia do pesticida, e assim determinando o destino final destes no ambiente (MELO, et al, 2010).

Conforme Melo et al (2010, p. 105) “os pesticidas comerciais são formulações, cujos componentes principais são chamados de ingredientes ativos.” Estes ainda podem ser classificados conforme o organismo alvo, como mostra a quadro 1.

Quadro 1 - Classe de pesticidas por ação no organismo alvo

Classe de Pesticida	Ação no organismo-alvo
Acaricidas	Pesticida que é usado para eliminar os ácaros e carrapatos, ou para interromper o seu desenvolvimento.
Algicidas	Pesticida que é usado para matar ou inibir as algas.
Avicidas	Pesticida utilizado para eliminar aves.
Bactericida	Pesticida utilizado para matar ou inibir bactérias.
Fungicidas	Pesticida utilizado para matar ou inibir fungos.
Herbicidas	Pesticida indicado para eliminar plantas ou para interromper o seu desenvolvimento.
Inseticidas	Pesticida indicado para matar insetos ou para interromper o seu desenvolvimento.
Raticidas	Pesticida usado para matar ratos, camundongos e outros roedores.

Fonte: Tsipi; Botitsi; Economou, 2015.

As propriedades destes agrotóxicos são relevantes pelos seus efeitos no ambiente, tais propriedades irão se relacionar com a capacidade tóxica, de persistência no meio e ainda de transporte nos compartimentos ambientais (MELO, et al, 2010).

2.6.1 Toxicidade, persistência e meia vida

“A toxicidade de uma substância a um organismo vivo pode ser considerada como a capacidade de lhe causar dano grave ou morte” (OGA; ZANINI, 2003, p.59). Essa capacidade dependerá da interação da substância com o organismo, onde a intensidade do efeito tóxico dependerá das condições de exposição, como via de absorção e concentração/dose, e das condições de saúde e da idade deste organismo (OGA; ZANINI, 2003).

Neste sentido Oga e Zanini (2003) complementam que uma substância que promoverá um efeito tóxico em pequenas quantidades é àquela altamente tóxica, enquanto que substâncias de baixa toxicidade necessitam de quantidades muito maiores para produzirem o mesmo efeito.

A persistência de pesticidas no meio ambiente diz respeito ao tempo de decomposição destes na matriz ambiental, onde estes podem ser divididos em três grupos: persistentes, com decomposição de 75-100% em 2 a 5 anos; moderadamente persistentes, com decomposição de 75-100% em 1 a 18 meses; e não-persistentes, com decomposição de 75-100% em 1 a 12 semanas (ZAKRZEWSKI, 2002).

A meia-vida, ($T_{0,5}$), é definida como o tempo necessário para que o pesticida sofra degradação à metade da sua concentração inicial. As medições de meia-vida de pesticidas dependem fortemente das condições ambientais e, por isso a função de decaimento exponencial, é uma aproximação (TSIPI; BOTITSI; ECONOMOU, 2015).

A função exponencial é dada pela equação 1.

$$C_t = C_0^{-k(t-t_0)} \quad (1)$$

Onde C_t e C_0 são concentrações no tempo t e no tempo 0 respectivamente, e k é uma constante de tempo (BARCELÓ; HENNION, 1997 apud TSIPI; BOTITSI; ECONOMOU, 2015).

2.6.2 Solubilidade em água

De acordo com Tsipi, Botitsi e Economou (2015) a solubilidade em água de pesticidas é definida como a porção de concentração máxima dissolvida em água quando esta está em contato de equilíbrio com o produto químico puro.

Os pesticidas que possuem alta solubilidade em água serão transportados à distâncias mais longas através do escoamento ou através da água de irrigação, que o levarão para as águas de superfície (TSIPI, BOTITSI E ECONOMOU, 2015).

Os dados deste parâmetro, solubilidade em água, é importante porque pode auxiliar na interpretação das vias de excreção em mamíferos, e ainda para compreender o comportamento destes compostos no meio ambiente, e no desenvolvimento de métodos analíticos (TSIPI, BOTITSI E ECONOMOU, 2015).

2.6.3 Potencial Hidrogeniônico- pH

Os eletrólitos podem ser classificados em ácidos e bases. Ácidos, dissociam-se liberando íons H^+ em solução, e bases dissociem-se em solução, liberando OH^- . Uma reação de neutralização é uma reação ácido-base, na qual os íons H^+ e OH^- combinam-se, formando água (CHANG, 2010).

Chang (2010) explica que, como as concentrações dos íons H^+ e OH^- em soluções aquosas são frequentemente números muito pequenos, portanto inconvenientes de trabalhar, SorenSorensen, em 1909, propôs uma escala prática, designada pH – Potencial Hidrogeniônico.

Pode-se então, classificar soluções, em ácidas ou básicas a 25 °C, a partir dos seus valores do pH como mostra a tabela 1.

Tabela 1 - Relação do pH, concentração de íons H^+ com o significado químico.

Tipos de Soluções	Concentração de H^+	Valor do pH
-------------------	-----------------------	-------------

Ácidas	$H^+ > 1,0 \times 10^{-7} M$	$< 7,00$
Básicas	$H^+ < 1,0 \times 10^{-7} M$	$> 7,00$
Neutras	$H^+ = 1,0 \times 10^{-7} M$	$= 7,00$

Fonte: CHANG, 2010, p. 514.

Nota-se que o pH aumenta quando a concentração de H^+ diminui (CHANG, 2010).

O pH de uma solução é definido, conforme Chang (2010. p. 514), “como o logaritmo negativo da concentração de íon hidrogênio, em mol/L.” A equação 2 Chang (2010) demonstra como calcular o pH.

$$pH = \log[H^+] \quad (2)$$

Assim a concentração de hidrogênio é em mol/L, pois o pH é uma quantidade adimensional, a qual exprime a concentração do íon hidrogênio.

O pH das águas livres, superficiais, e da água intersticial é controlado pelo balanço químico das formas de ácido carbônico (H_2CO_3), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}), os três resultantes da reação do gás carbônico CO_2 com a água (WASSERMAN e WARSSERMAN, 2008).

Já na água salgada, a presença de íons de sódio, cloreto e sulfato em profusão, faz reduzir o efeito dos íons relacionados aos carbonatos. A este efeito no qual o pH varia em torno de 8, dá-se o nome de efeito tampão da água do mar, o qual também pode ser observado na água intersticial marina.

2.6.4 Constantes de Ionização Ácido-Base (pK_a)

A constante de ionização de ácido, K_a , diz respeito a concentração de equilíbrio das formas ionizadas e não-iônicas. A constante de ionização é geralmente expressa como pK_a ($= -\log K_a$). Quanto maior for o valor do pK_a , mais fraco é o ácido e mais fraca também é a sua tendência para ser ionizado (TSIPI, BOTITSI E ECONOMOU, 2015).

Este parâmetro é importante porque pode indicar quais os pesticidas são capazes de ionização no solo e na água, quando a faixa normal pH ambiental é de 5-8, para prever a lixiviação ou a retenção destes pesticidas (TSIPI, BOTITSI E ECONOMOU, 2015).

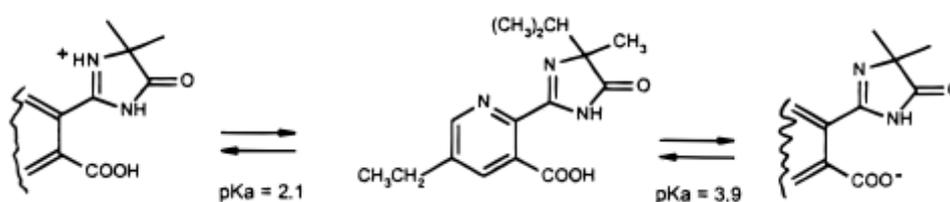
O conhecimento deste potencial de ionização é também importante para a análise de resíduos de pesticidas e, especialmente, para extrações em água, uma vez que é mais fácil de extrair um composto não iônico do que um iônico, apenas ajustando o pH da amostra (BARCELÓ e HENNION, 1997 apud TSIPI, BOTITSI E ECONOMOU, 2015).

2.7 HERBICIDAS DA RIZICULTURA: IMAZETAPIR

O Imazetapir {5-ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-4,5-dihydroimidazol-1H-2-yl) nicotinic acid} é um herbicida do grupo imidazolinonas, comumente utilizado no controle do arroz vermelho e de outras ervas daninhas do arroz comercial (MORAES, et al. 2011).

Geralmente, os herbicidas da classe das imidazolinonas, possuem uma região com ácido carboxílico, e uma região básica, como a piridina, atribuindo-lhes o caráter químico anfótero, isto é, possui a presença de grupos funcionais ácidos e básicos, como ilustra a figura 1 (BRESNAHAN, et al 2000; KEMMERICH, et al, 2015).

Figura 1 - Imazetapir: protonação e ionização



Fonte: Bresnahan, et al., 2000.

De acordo com Kemmerich, et al (2015), os imidazolinonas são herbicidas potentes que inibem enzimas essenciais para as plantas e são caracterizados pelas baixas taxas de aplicação, sendo classificados como relativamente persistentes em solo, com meia-vida entre 30 a 150 dias.

Espy et al (2011) coloca que os primeiros ensaios toxicológicos realizados com Imazetapir foram em 1985 com execução da EPA - *United States Environmental Protection Agency*, agência de proteção ambiental dos Estados Unidos.

O Imazetapir foi considerado uma substância levemente tóxica ($LD_{50} = 5$ g/kg via oral, 2 g/kg via dérmica, e $3,27 \text{ mgL}^{-1}$ por inalação) de acordo com os dados

da EPA, possuindo solubilidade em água de 1400 mgL^{-1} a 25°C , e é considerado um ácido orgânico fraco ($\text{pK}_{a1}=2,1$, $\text{pK}_{a2}=3,9$) (ESPY et al, 2011).

Porém, espécimes de *Cyprinus carpio* foram expostos ao produto comercial de Imazetapir e imazapic, nas condições de campos de cultivo de arroz, na concentração de $14,82 \text{ } \mu\text{g/L}$ e $3,14 \text{ } \mu\text{g/L}$, respectivamente, por um período de sete, trinta e noventa dias. Foi avaliada a atividade da acetilcolinesterase no cérebro. A avaliação demonstrou significativa inibição da enzima após os trinta dias de exposição ao herbicida (MORAES, et al 2011).

Os microrganismos têm a capacidade de quebrar o imazetapir em moléculas de dióxido de carbono, mas o aumento da quantidade de matéria orgânica (que causa maior adsorção de imazetapir para o solo) e um aumento na precipitação permitem que uma porção do herbicida atinja as águas dos rios (ESPY et al, 2011).

Diferenças no pH também interferem na alta solubilidade em água, levando o herbicida a ter alta mobilidade no solo e em água, portando a degradação deste herbicida no meio ambiente provavelmente está em função do comprimento de onda de luz, quanto maior, mais lenta será a degradação, do pH, e da presença natural de matéria orgânica (ESPY et al, 2011).

A presença de matéria orgânica é relevante uma vez que segundo Bresnahan, et al (2000) um dos processos mais importantes que afetam o transporte de herbicidas no campo é a sorção, que depende das características do solo e da natureza do químico, da mobilidade deste no perfil do solo. Para substâncias polares, ionizáveis como ácidos fracos como imazetapir, o fator que mais afeta o mecanismo de sorção é o pH (BRESNAHAN, et al 2000).

Outro fator de importância é capacidade de interação do Imazetapir e outros pesticidas orgânicos em formar complexos com metais pesados. Chen et al (2013) para explorar o mecanismo de interação entre o Imazetapir e Cu (II) , utilizou-se do método espectrofotométrico. O pico de absorbância do Imazetapir obtido por Chen et al (2013) foi em 271 nm , na adição de diferentes concentrações de Cu (II) na solução, há significativa mudança, fazendo com que o pico de absorbância se mova para 264 nm (CHEN, et al. 2013). Conforme Chen et al (2013) esse resultado indica a formação de um complexo metálico entre o Cu (II) e o Imazetapir.

2.8 O CONSUMO DE PESTICIDAS NO CONTEXTO DA AGRICULTURA BRASILEIRA E CATARINENSE

O modelo de modernização da agricultura brasileira, proposto, discutido e incorporado na década de 60 foi o químico-mecânico (ZAMBERLAM; FRONCHETI, 2002).

Segundo Zamberlam e Froncheti (2002) a agricultura foi subordinada à indústria e ao capital financeiro (banqueiros) por meio da Lei da Tesoura, onde há duas lâminas e um ponto de encontro: lâmina superior os preços dos produtos industriais; na lâmina inferior os preços dos produtos agrícolas e de matéria-prima; e o ponto de encontro o custo de produção (ZAMBERLAM; FRONCHETI, 2002).

Assim a agricultura no capitalismo moderno está hierarquicamente subordinada às indústrias.

Segundo Zamberlam e Froncheti (2002), essa dependência se acentuou com a agricultura sob a ótica capitalista, por meio do fenômeno da mercantilização, onde o objetivo era a maximização da produção e conseqüentemente do lucro, sem a preocupação das conseqüências do uso dessas tecnologias químico-mecânicas sobre o meio ambiente.

No Brasil adotaram-se os “pacotes tecnológicos’ para aumentar a produção via produtividade, sem mexer na estrutura da posse da terra.” (ZAMBERLAM; FRONCHETI, 2002, p.16).

Este modelo da Revolução Verde do qual está subordinada a agricultura convencional, é difundido por meio de pacotes tecnológicos. Zamberlam e Froncheti (2002) colocam que o pacote tecnológico trata-se da dependência do agricultor da mecanização intensa com redução de mão-de-obra, do uso maciço de produtos químicos sintéticos, e da adoção do regime agrícola de monocultura.

Porém este modelo traz profundas conseqüências, como as quais elencadas por Zamberlam e Froncheti (2002) e por Londres (2011): alto custo social, econômico e ambiental; efeitos nocivos à população; redução da população microbiana do solo; maior dependência e maiores custos de produção pela perda da fertilidade e biodiversidade dos solos; maior emprego de pesticidas e em maior grau de toxicidade, alterando a qualidade de alimentos produzidos sob este regime; concentração de rendas; processo permanente de evasão rural e marginalização

devido ao encarecimento dos custos de produção; deterioração das condições sociais e ocupacionais, baixos salários, instabilidade de empregos, aumento de intoxicações.

A modernização da Revolução Verde no Brasil fez com que a agricultura artesanal (onde predominava a influência da natureza e as práticas sem embasamento técnico-científico, mão-de-obra familiar, produção para subsistência e o excedente não integrado à indústria) fosse substituída por uma agricultura quimificada artificialmente e mecanizada, adequando-se ao novo jeito capitalista de produção. (ZAMBERLAM; FRONCHETI, 2002, p.38).

Neste sentido de drásticas mudanças no cenário da agricultura brasileira, e o forte incentivo por isenções fiscais e tributárias no comércio de agrotóxicos, “[...] através do Convênio ICMS 100/971, o governo federal concede redução de 60% da alíquota de cobrança do ICMS (Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços) a todos os agrotóxicos [...]” (LONDRES, 2011, p. 18), culminou para o Brasil já em 2008, e ultrapassar sua marca em 2009, alcançar a posição de maior consumidor mundial de agrotóxicos, consumindo 1 milhão de toneladas, o que equivale a um consumo médio de 5,2 kg de veneno agrícola por habitante (LONDRES, 2011).

Segundo INCA - INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA (2015) o que alavancou o uso de pesticidas no Brasil foi a liberação dos transgênicos que exigem maior quantidade de aplicação destes agroquímicos.

De acordo com Barrigossi, Lanna e Ferreira (2004) o ecossistema de arroz irrigado é responsável por 60% da produção brasileira dos quais 86,5% correspondem aos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina.

O consumo de herbicidas comercializados no Brasil para a cultura de arroz irrigado teve decréscimo registrado entre os anos de 1997 e 2002, atribuído à implantação de técnicas mais adequadas de manejo, uma vez que teve aumento na produtividade para o mesmo período (BARRIGOSSI, LANNA e FERREIRA, 2004).

Segundo EPAGRI (2012) no território catarinense, a cultura de arroz irrigado tem se mantido constante ao longo do tempo, por volta de 150 mil hectares.

Em Santa Catarina o arroz é produzido em 142 municípios, concentrados no Litoral (incluindo Litoral Sul, Litoral Centro e Litoral Norte) ou próximo (Região do Baixo e Médio Vale do Itajaí), com 92% da área. O restante está no Alto Vale do Itajaí, com 8% da área. Na safra 2008/09 havia 8.499

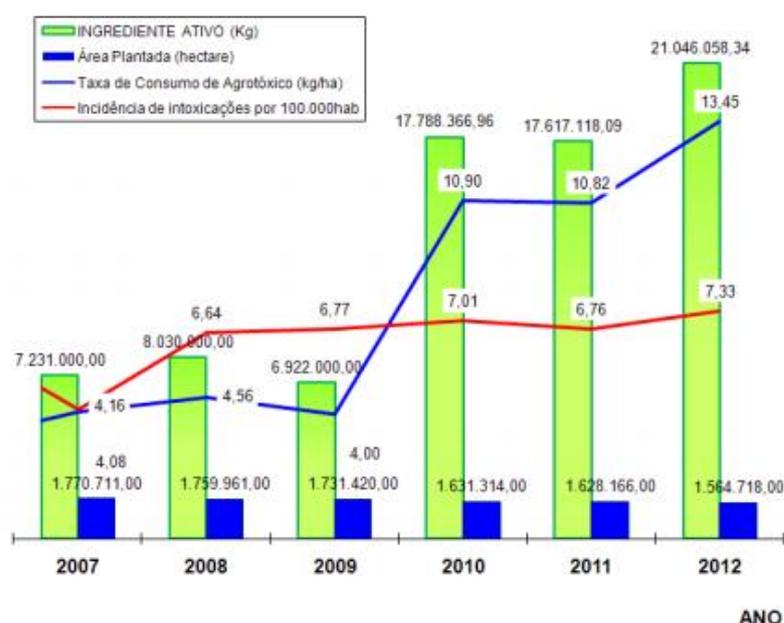
agricultores produzindo arroz irrigado em 11,23 mil propriedades, sendo 32% delas arrendadas. Trata-se de pequenas propriedades, com área média de 13,3 ha. O setor agroindustrial operou com 66 indústrias de beneficiamento, concentradas nas Regiões de Araranguá (30) e Criciúma (18), com capacidade para beneficiar 1.500 mil t/ano de arroz em casca[...] (EPAGRI, 2012, p. 2).

Conforme Almeida (2015) Santa Catarina é um consumidor significativo de agrotóxicos, utilizando aproximadamente 21 milhões/kg de ingrediente ativo no ano de 2012.

Nota-se deste modo que a agricultura catarinense está alinhada à ideia de agricultura moderna ainda vigente no Brasil, mas que há iniciativas para a implantação de técnicas adequadas de manejo do solo agrícola, expressos na diminuição no uso de herbicidas registrados entre 1997 e 2002.

Entretanto para os anos de 2007 a 2012, Almeida (2015), elucida o aumento no consumo de agrotóxicos, e para áreas plantadas quase equivalentes, ao passo que a taxa de consumo de agrotóxico em kg de ingrediente ativo por ha de área plantada tem significativa elevação de 2009 a 2010, ficando estável até 2011, e aumentando novamente em 2012, como ilustra a figura 2.

Figura 2 - Consumo de agrotóxicos por incidência de intoxicações em Santa Catarina de 2007 a 2012.²



Fonte: ALMEIDA, 2015.³

² Os dados de intoxicação de 2012 são parciais.

Este aumento significativo e contínuo no consumo de agrotóxicos em Santa Catarina demonstra que há muito que ser feito em termos de dar subsídios para implantação de modelos alternativos de agricultura no estado. O consumo crescente culmina, portanto na contínua incidência de intoxicação dos habitantes catarinenses por estes químicos, e nos processos de degradação de ambientes edáficos e aquáticos.

2.9 ECODESENVOLVIMENTO TERRITORIAL E GESTÃO DOS RECURSOS COMUNS

O estabelecimento do pensamento humano no qual enxerga a natureza apenas como provento de recursos, e o ser humano separado da natureza, isto é, vivendo em um “mundo paralelo”, o munda das ideias, em vias de globalização, viabilizou a atual crise ambiental, que também caracteriza-se em uma crise da razão (GREGORI; ARAUJO, 2013).

Alves (2005) não descarta a necessidade de ciência, mas enfatiza a necessidade que se tem de recuperar a atenção às coisas humanas, em todos os seus aspectos, não só científico e técnico, mas também filosófico, popular, artístico, cultural, empírico; Alves (2005) alerta que o pensamento humano está ficando preso na rede da ciência, não adsorvendo o que não é captado por esta. Essa ciência de cunho positivista manifestada na padronização do conhecimento, traduz a realidade a partir de um modelo econômico (capitalista), colocando a natureza nas relações de mercado (GREGORI; ARAUJO, 2013).

A consequência deste pensamento conforme Gregori e Araujo (2013) está no estabelecimento de postura predatória, nas ações de desapropriação de recursos naturais, da desconsideração dos valores culturais da biodiversidade e da sabedoria das comunidades tradicionais, que dependem essencialmente dos recursos naturais locais. “Como já mencionado, a economia coisifica a natureza, dissocia o natural de sua complexidade ecológica e o transforma em matéria prima para a produção e maximização do capital.” (GREGORI; ARAUJO, 2013, p. 705).

A crise ambiental está intrinsecamente relacionada a uma visão de mundo antropocêntrica, que ignora as relações entre ser humano e natureza. “(Re)entender

³ Fonte dos dados da imagem: SINAN, SINDAG, IBGE e AGROFIT

natureza, vendo o ser humano como célula inseparável da rede complexa que permeia os sistemas da biosfera, conduz naturalmente à perspectivas preservacionistas e integrativas.” (GREGORI; ARAUJO, 2013, p. 710).

Neste sentido, de interação humano-natureza, nas perspectivas de harmonização do ser humano com a natureza, coloca-se o ecodesenvolvimento territorial e a gestão integrada dos bens comuns.

As zonas costeiras, interface de ecossistemas terrestres e marinhos, as quais respondem por uma ampla gama de funções ecológicas, são do ponto de vista ecossistêmico, muito frágeis (VIVACQUA; SANTOS; VIEIRA 2009).

Pela iminente fragilidade destas regiões que o ordenamento jurídico brasileiro contempla ferramentas de gestão e proteção destas áreas, através do estabelecimento do Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro – PNGC, lei nº 7661 de 1988, e do Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza, instituído pela lei nº 9985 de 2000.

Porém, conforme Vivacqua, Santos e Vieira (2009), a complexidade em harmonizar meio ambiente e desenvolvimento têm limitado a efetividade de instrumentos de gestão como o PNGC, lei nº 7661 de 1988, e do Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza, instituído pela lei nº 9985 de 2000.

É necessário superar o modelo de “ilhas de conservação” e estabelecer o mosaico de unidades de conservação e corredores ecológicos, através da implantação da sustentabilidade territorial como resultado de um processo de construção social, no qual os recursos naturais e culturais são reinterpretados pela comunidade local, torno-os atores deste processo (VIVACQUA; SANTOS; VIEIRA 2009).

A participação e empoderamento das comunidades locais nos processos de gestão do patrimônio natural e cultural costeiro, ainda enfrenta obstáculos como a pouca adesão da comunidade, ausência de planos de manejo, fluxos insuficientes de apoio institucional e financeiros entre outros. Para enfrentar estes obstáculos se faz necessário estabelecer uma gestão integrada e adaptada à realidade socioambiental do mosaico das unidades de conservação na zona costeira do qual se destaca a importância estratégica no território centro-sul catarinense, a APA da Baleia Franca, através da articulação de múltiplos atores e da mediação de conflitos

como princípios norteadores do planejamento e da gestão (VIVACQUA; SANTOS; VIEIRA 2009).

2.9.1 Práticas alternativas à agricultura moderna

O entendimento de agricultura alternativa, de Zamberlam e Froncheti (2002) engloba todas as alternativas de desenvolvimento que integrem a preservação do meio ambiente e resultados econômicos sob uma ótica de uma agricultura agroecológica. Assim a agroecologia é uma ciência que permite a execução de práticas agrícolas saudáveis e ecologicamente mais seguras.

Neste sentido há diversas linhas, ou escolas da agricultura alternativa, como a agricultura orgânica, que tem enfoque na reciclagem de resíduos orgânicos, no controle biológico das pragas e um sistema de rotação de culturas (ZAMBERLAM; FRONCHETI, 2002).

Outra prática alternativa é a permacultura, que de acordo com André Soares (1998) é uma inovação da agricultura moderna, resultante de uma integração harmoniosa entre as pessoas e a paisagem, provendo as necessidades materiais e não materiais de forma sustentável.

Esta alternativa se propõe a subsidiar as famílias rurais soluções práticas que venham de encontro às realidades culturais, sociais e ambientais, de forma sistêmica, acessível e simples e que traga potencial de desenvolvimento humano (SOARES, A., 1998).

André Soares (1998), portanto, coloca que a permacultura oferece mais do que a agricultura ecológica e orgânica, pois além de englobar a economia, a ética, as formas de captação e tratamento de água, tecnologia solar e bioengenharia, a permacultura é uma alternativa holística de planejamento da permanência humana no planeta Terra.

Os pontos fundamentais da permacultura envolvem ações em prol da preservação de todos os sistemas vivos e dos processos naturais; qualidade da vida humana como fator de desenvolvimento de estratégias de sobrevivência; distribuição equitativa dos excedentes de produção; limitação do consumo atrelado ao replanejamento e redefinição de conceitos de qualidade de vida (SOARES, A., 1998).

O ponto fundamental para o desenvolvimento da agricultura ecológica é a manutenção dos microrganismos e da matéria orgânica do solo para subsídio do desenvolvimento das plantas. Tanto a microflora quanto a microfauna são responsáveis pela liberação gradual de nutrientes contidos em partículas, que ficam biodisponíveis às plantas (BONILLA,1992).

Jesus (2005) coloca que a agricultura alternativa, ou a agricultura sustentável é um conjunto de abordagens que tem em comum a visão holística, sistêmica, com ênfase na qualidade e no meio ambiente. “Esse novo paradigma se diferencia por ter uma abordagem holística, não apenas no que concerne às questões ambientais, mas sobretudo às questões humanas.” (JESUS, 2005, p. 40). O autor ainda coloca que é um paradigma emergente em constante construção com atores distintos: instituições de ensino, pesquisa e desenvolvimento rural e as comunidades agrícolas e suas representações (JESUS, 2005).

Bonilla (1992) coloca que o modelo conhecido como agricultura ecológica visa a atividade agrícola voltada para os interesses da coletividade, sendo estes as necessidades alimentícias, isto é, alimentação sadia em quantidade suficiente por tempo indeterminado, necessidades energéticas e de outros produtos, como lenha, madeira, e também da manutenção da fertilidade do solo e preservação do sistema produtor, com proteção eficaz às plantas de agentes prejudiciais, dentro de conceitos ecológicos.

Este modelo por sua vez dispensa o uso de fertilizantes químicos em detrimento da aplicação de matéria orgânica suficientemente curtida e adubos não solúveis que serão transformados pela atividade microbiana tornando-se gradativamente aproveitáveis pelas plantas, que por sua vez não necessitarão para seu pleno desenvolvimento de agrotóxicos, já que elas crescerão robustas e resistentes (BONILLA, 1992).

Outra opção para dificultar a propagação de pragas e doenças nas plantas e nos animais, colocada por Miranda Neto (1996), é a intercalação de culturas de diferentes produtos, com espécies genéticas diversas, utilizando fertilizantes orgânicos.

Neste sentido a prática de agricultura familiar é adequada, uma vez que uma família para subsistência deverá organizar um sistema produtivo bastante diversificado, com várias espécies agrícolas, como cereais, plantas frutíferas,

árvores e uma horta. Caracterizando-se em um sistema policultural (BONILLA,1992).

Também a rotação de pastagens e culturas como coloca Miranda Neto (1996) destina-se a deixar uma área em pousio, recuperando o desgaste e sendo preparada para nova utilização.

Procurando-se alternativas de controle de pragas, como a abordagem de integração de animais e plantas, onde se possibilita o cultivo de arroz e a criação de peixes por exemplo, ou ainda como reporta Pires (2010) a utilização de marrecos de Pequim em lavouras de arroz irrigado no Rio Grande do Sul, para o controle do arroz vermelho, erva daninha combatida na agricultura convencional com o uso de herbicidas como o Imazetapir.

O estabelecimento de uma nova visão para a agricultura pós-moderna envolverá a mudança cultural, social e econômica, onde as prioridades de produção envolvam a satisfação e segurança alimentar da população humana e ambiente saudável.

2.9.2 Agroecologia na perspectiva catarinense do ecodesenvolvimento territorial

De acordo com Vieira et al (2010) sob a ótica de territórios sustentáveis a discussão de estilos alternativos de desenvolvimento rural têm conquistado espaço. O próprio estado de Santa Catarina, comentam Vieira et al (2010), é um espaço de desenvolvimento singular, marcado pela herança da colonização europeia da pequena propriedade agrícola, e da busca de flexibilidade face às pressões da economia brasileira.

Assim o perfil catarinense de ocupação territorial foi alicerçado por uma estrutura fundiária de pequenas unidades de produção familiar, por características topográficas, edáficas e climáticas especiais, e pela distribuição uniforme da população no espaço territorial e nas atividades produtivas (VIEIRA, et al, 2010).

Assim o modelo de desenvolvimento catarinense é caracterizado pela ausência de grandes centros urbanos, configurando um equilíbrio dos núcleos urbanos, potencial sustentável de geração de emprego e renda e uma área média das propriedades rurais de 15,8 hectares, possuindo os setores alimentar, metal-mecânico, têxtil, mobiliário, papel-celulose e cerâmico como dinamizadores da

economia catarinense (VIEIRA, et al, 2010).

O desafio deste modelo de desenvolvimento catarinense está em manter os setores industriais catarinenses, de trajetória peculiar de desenvolvimento, que estão cada vez mais sujeitos aos efeitos da globalização neoliberal. Na busca de ajustamento destes padrões internacionais, as industriais catarinenses têm diminuído drasticamente a mão-de-obra e modernizando seus parques industriais (VIEIRA, et al, 2010).

[...] apesar da existência de uma rede urbana bem equilibrada em relação ao contexto nacional, a fragilização da agricultura familiar, a intensificação do êxodo rural, a urbanização caótica e a redução progressiva do nível de oferta de empregos produtivos nas áreas urbanas emergem como questões prioritárias a serem enfrentadas nos próximos anos. (VIEIRA, et al, 2010, p.296).

Vieira, et al (2010) colocam que o litoral catarinense tem como trajetória de desenvolvimento a combinação das atividades de agricultura familiar e pesca artesanal, desvirtuadas a partir de 1970 com a intensificação do turismo de massas. Todavia, começam a emergir possibilidades de articulação de redes de produção familiar agroecológicas, estilo alternativo de turismo rural e ecológico, no âmbito do Núcleo Litoral Catarinense da rede ECOVIDA de Agroecologia. Também por iniciativa do Ministério da Pesca e Aquicultura (MPA), cooperativas comunitárias de pesca e aquicultura estão sendo criadas.

Na região catarinense do planalto serrano vêm se concentrando articulações de redes agroecológicas, com consolidação de crédito rural, no subsídio do desenvolvimento territorial sustentável em zonas rurais por instâncias governamentais e não-governamentais; na zona costeira centro-sul conservação de identidade cultural açoriana, com atividades tradicionais de pesca artesanal, e na região do alto vale do Itajaí, o desenvolvimento de pequenas e médias empresas do setor têxtil para embasar o chamado turismo de compra (VIEIRA, et al, 2010).

Tal conjuntura demonstra a importante conexão rural-urbana de produtores e consumidores engajados na experimentação criativa com enfoque no desenvolvimento territorial sustentável.

Neste sentido Carneiro e Maluf (2003) trazem a noção de multifuncionalidade da agricultura, a qual rompe a visão da agricultura como exclusivamente produtora de bens agrícolas, e a coloca como agente promotor da preservação de recursos naturais, do patrimônio natural, da qualidade de vida do

agricultor e da qualidade dos alimentos. Desta forma a agricultura irá englobar aspectos econômicos, sociais, ambientais e também culturais, favorecendo o familiar e rural sob ótica territorializada (CARNEIRO; MALUF, 2003).

Cazella (2003) discute a multifuncionalidade agrícola no município catarinense de São José do Cerrito, caracterizado por baixa infraestrutura, baixo nível tecnológico agrícola e precárias condições de vida para parte das famílias rurais. Neste contexto Cazella (2003) analisa as funções de “inclusão social” e de “segurança alimentar” exercida através da agricultura no município.

Schmidt (2003) explana a experiência catarinense de implantação da agricultura orgânica através do estudo de caso das encostas da serra geral, e neste estudo o autor busca analisar a vinculação mesmo que implícita da multifuncionalidade nas ações dos agricultores orgânicos.

A agricultura orgânica está vinculada às políticas da multifuncionalidade em aspectos econômicos e sociais através da agregação de valor e da geração de empregos, uma vez que a agricultura orgânica é mais intensiva em mão-de-obra, e em aspectos ambientais e territoriais, já que a agricultura orgânica promove uma série de impactos positivos ao meio ambiente e promove a construção de associações e redes de produção locais que por sua vez contribuem para a consolidação do território (SCHMIDT, 2003).

Schmidt (2003) coloca que os resultados do estudo demonstram que os agricultores com subsídio da Associação dos Agricultores Ecológicos das Encostas da Serra Geral – Agreco, que engajou a diversificação de culturas, adotam condutas técnicas visando agregar qualidade diferenciada aos produtos que comercializam.

Os casos supracitados elucidam o papel fundamental da agroecologia, na sua multifuncionalidade, de proporcionar sustentabilidade do ambiente de vida destes agricultores, de engajamento social, econômico, cultural e de proporcionar segurança alimentar à estes e aos consumidores em geral, além de proporcionar sustentabilidade ao meio ambiente.

3 METODOLOGIA

A técnica de pesquisa que alicerçará este trabalho é uma interface entre a pesquisa de campo, que de acordo com Marconi e Lakatos (2008, p. 69) “é aquela utilizada com o objetivo de conseguir informações e/ou conhecimentos acerca de um problema para o qual se procura uma resposta, ou de uma hipótese que se queira comprovar, ou ainda, descobrir novos fenômenos ou as relações entre eles.” E entre a pesquisa de laboratório, que conforme Guedes (1997, p.99) “é caracterizada pela experimentação na qual se observa a influência da presença de determinada ação ou elemento em um outro determinado.” Guedes (1997) ainda complementa colocando que o laboratório é um ambiente que permite isolar o objeto em estudo das influências, isto é permite o controle das variáveis, assegurando confiabilidade de resultados.

Marconi e Lakatos (2008) colocam que esta técnica de pesquisa precisa de uma pesquisa bibliográfica prévia, que embasará um modelo teórico inicial de referência, ajudando a determinar as variáveis da pesquisa. Ainda deve-se determinar a metodologia de coleta de dados, a técnica da determinação da amostra, e as técnicas de registro e análise desses dados (MARCONI e LAKATOS, 2008).

A pesquisa descritiva de acordo com Gurgacz (2007) trata-se do processo de observação da realidade sem interferência da mesma, onde o pesquisador o faz embasado no conhecimento teórico a respeito obtido através da pesquisa bibliográfica. Ainda para Gil (2007) a pesquisa descritiva tem objetivo descrever as características de um fenômeno de modo a definir as relações entre as variáveis.

Já a pesquisa experimental, para os mesmos autores, Gurgacz (2007), é àquela que age sobre a realidade, observa e analisa esta ação, e assim compara a realidade manipulada e a não-manipulada, com dados sistematizados.

Para Gil (2007, p.42-43) “uma pesquisa explicativa pode ser a continuação de outra descritiva, posto que a identificação dos fatores que determinam um fenômeno exige que este esteja suficientemente descrito e detalhado.” Gil (2007) ainda elucida que a pesquisa explicativa nas ciências naturais se embasa no método experimental, caracterizando a classificação destas como pesquisas experimentais.

Assim a tipologia da pesquisa adotada neste trabalho é quali-quantitativo descritiva e experimental, uma vez que tem por premissa a caracterização de fenômenos ambientais, e suas inter-relações sociais e ainda a validação de método analítico laboratorial de identificação de componentes destes fenômenos ambientais.

Neste sentido este trabalho avalia a presença de componentes do herbicida imazetapir amplamente utilizado em culturas de arroz, em ambiente estuarino, através da análise laboratorial de amostras de água e sedimento, e a relação desta degradação ambiental pelo uso e ocupação do solo, através do modelo moderno de agricultura, e seu respectivo impacto no modo de vida da comunidade local e nos recursos de uso comum. Assim, os procedimentos técnicos de coleta de dados respeitaram as etapas descritas a seguir.

3.1 DELIMITAÇÃO DA ÁREA DA PESQUISA

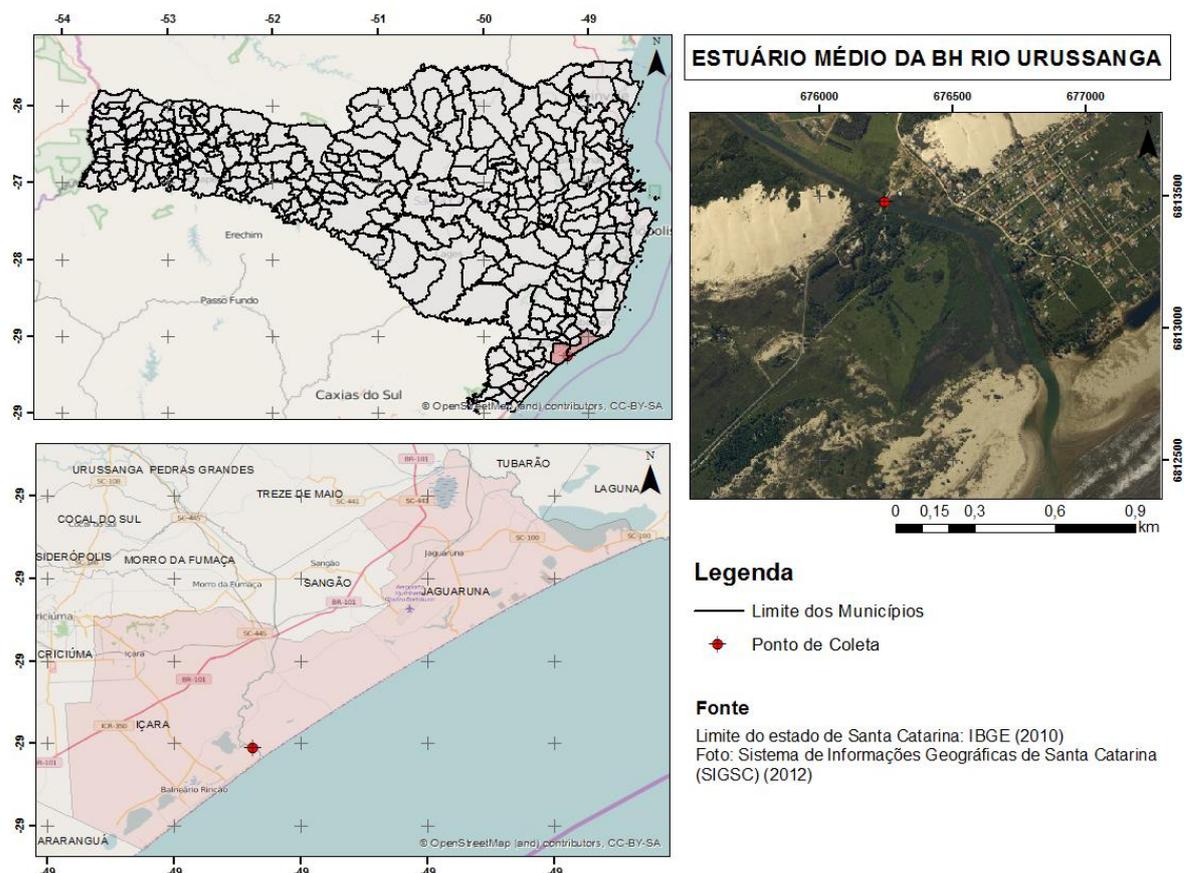
A área geográfica de abrangência da pesquisa foi delineada para englobar ambientes estuarinos da região que fossem significativamente impactados pela rizicultura, com acessibilidade para coletas de amostras de água e sedimento.

3.2 CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM DE ÁGUA E SEDIMENTO

3.2.1 Os pontos de amostragem

As amostras de água e sedimento foram coletadas na Barra do Torneiro em Jaguaruna-SC, no médio estuário da Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga. A figura 3 ilustra a localização do ponto de coleta. Esta campanha contemplou amostragem única realizada em 12 de abril de 2016, pela equipe do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas – IPAT do Parque Científico e Tecnológico – IPARQUE/UNESC. Figura 4 ilustra o ponto de coleta.

Figura 3 - Localização do ponto de coleta no estuário do Rio Urussanga.



Fonte: Da autora, 2016.

Figura 4 - Campanha de amostragem do estuário do Rio Urussanga, Jaguaruna - SC em 12/04/2016. A) Ponto de coleta de amostras, direção oceânica. B) Ponto de coleta de amostras: Rio Urussanga (direção continental).



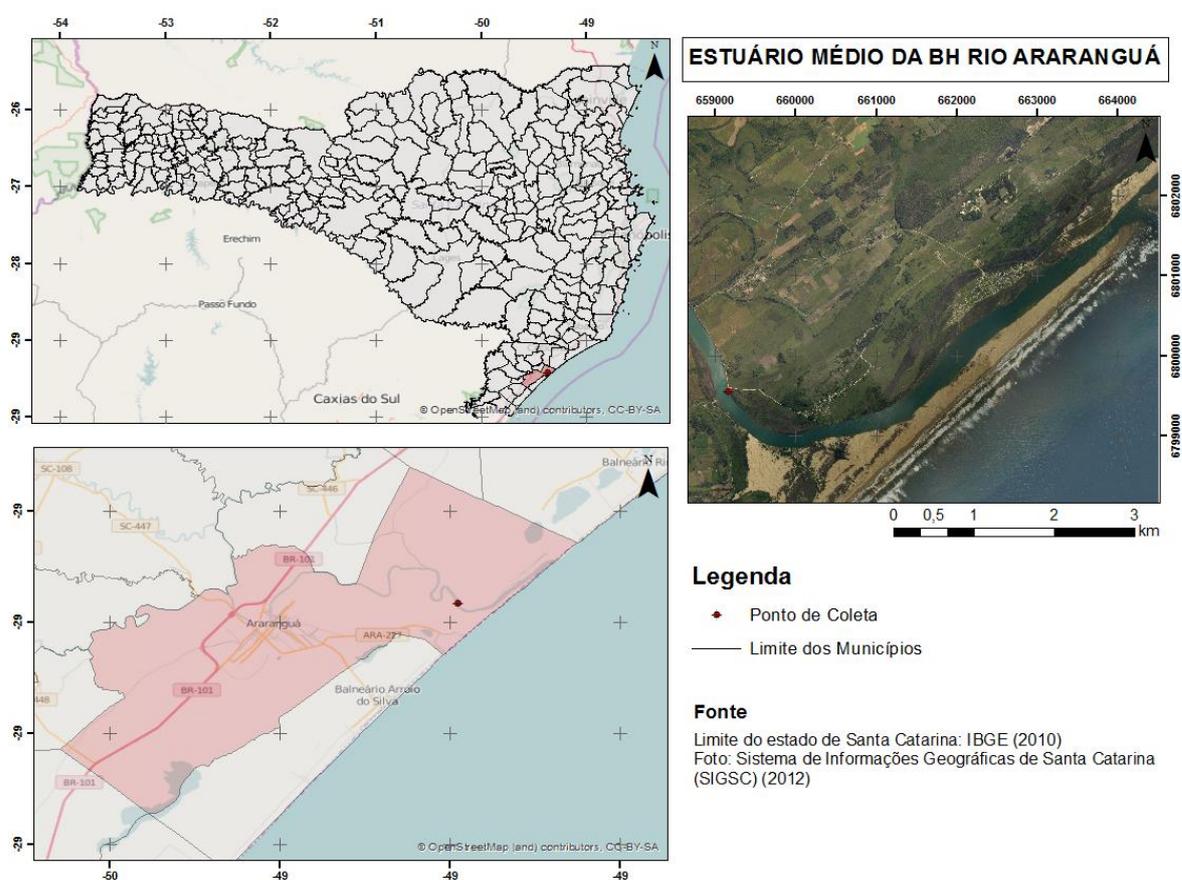
Fonte: Da autora, 2016.

A campanha de coleta de amostras de água e sedimento do estuário do Rio Araranguá foi realizada no âmbito do Projeto “*Mugil liza*, como espécie sentinela da saúde dos ambientes costeiros do litoral sul brasileiro” sob responsabilidade da

Professora Dra. Vanessa Moraes de Andrade do Laboratório de Biologia Celular e Molecular – LABIM vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde – PPGCS/UNESC, gentilmente cedidas para realização deste trabalho de conclusão de curso.

Essas foram coletadas no município de Araranguá, no estuário do rio Araranguá. A figura 5 localiza o ponto de coleta.

Figura 5 - Localização do ponto de coleta no estuário do Rio Araranguá



Fonte: Da autora, 2016.

O período desta campanha estendeu-se de fevereiro a abril de 2016, realizando-se coletas mensais.

3.2.2 Procedimento de coleta de amostras de água

As coletas de água foram realizadas conforme condições estabelecidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT NBR 9898/1987 – “Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores”.

Assim as amostras foram coletadas em frasco de vidro borossilicato âmbar com tampa de mesmo material, e capacidade de 1000 mL, volume mínimo, e todas foram analisadas em até sete dias, para análise do pesticida, para outros parâmetros como metais, a coleta foi em frasco de plástico. A coleta foi realizada em manancial superficial, portanto, caracterizou-se em coleta manual conforme item 5.3.2.1 – “amostragem de água superficial para análises físicas, químicas e físico-químicas”. A figura 6 caracteriza este procedimento.

Figura 6 - Procedimento de coleta de água para análise de metais.



Fonte: Da autora, 2016.

Todos os fracos utilizados para coleta foram lavados conforme recomendações da ABNT NBR 9898/1987, as quais para análise de pesticidas envolvem enxaguar três vezes o frasco com acetona e uma vez com e duas vezes com n-hexano (ABNT,1987).

3.2.3 Procedimento de coleta de amostras de sedimento

O procedimento de coleta de sedimento respeitou metodologia proposta por Mozeto (2006), a qual utiliza-se a draga de *Birge-Ekman*. Segundo Mudrock e Macknigh (1994) apud Mozeto, (2006) esta draga é indicada para coleta de sedimento não muito consolidados e onde há baixa correnteza. Além disso, é indicada para coleta de sedimentos superficiais (MOZETO, 2006). A figura 7 ilustra o procedimento.

Figura 7 - Procedimento de coleta de amostras de sedimento. Amostragem Jaguaruna - SC, 12/04/2016.



Fonte: Da autora, 2016.

As amostras foram dispostas em sacos tipo “zip-lock” e em frasco de vidro borossilicato âmbar e armazenadas em caixas de isopor há aproximadamente 4 °C, (MOZETO, 2006) e encaminhadas para análise laboratorial no mesmo dia da coleta.

3.4 ANÁLISES LABORATORIAIS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTO

3.4.1 Análise de Parâmetros Físico-químicos

A amostra de água e a amostra de sedimento do estuário do rio Urussanga foram analisadas quanto aos parâmetros físico-químicos: Ferro - SMEWW - Method 3110 (AAS/Chama); Manganês - SMEWW - Method 3110 (AAS/Chama); Arsênio - SMEWW - Method 3110 (AAS/Chama); OD - SMEWW - Method 4500-O G (Eletrodo de Membrana); Condutividade - SMEWW - Method 2510

B; Potencial Redox - SMEWW - Method 2580 B (Potenciométrico). Tais análises foram realizadas por laboratório especializado da UNESC/IPAT.

3.4.2 Análise da presença do herbicida Imazetapir

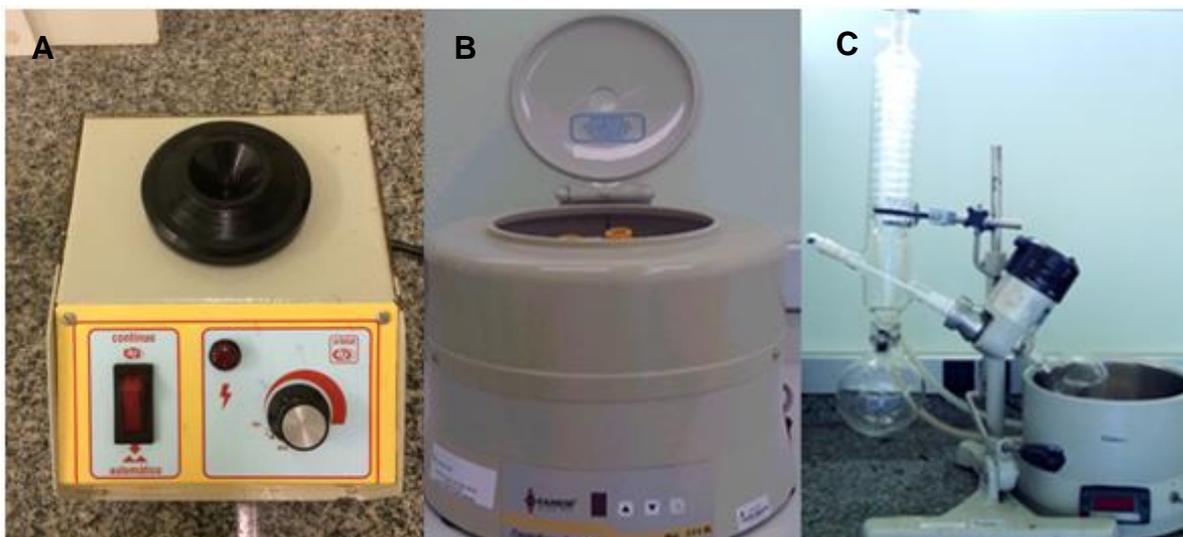
A presença do herbicida Imazetapir foi investigada nas amostras de água e de sedimento do estuário do Rio Araranguá, três amostras: uma de fevereiro, uma de março e outra de abril, e na amostra de água e sedimento de abril do estuário do Rio Urussanga através de procedimento de pré-concentração por meio da micro-extração líquido-líquido (LLME) e análise por Cromatografia Líquida de alta eficiência (CLAE).

3.4.2.1 Instrumentação e reagentes

Para os procedimentos de microextração líquido-líquido utilizou-se agitador de tubos (vórtex) modelo Q-220B2 *Quimis*, Centrífuga Baby I modelo 206/BL *Fanem*, e Evaporador Rotativo modelo 802D *Fisatom*, a figura 8 ilustra estes equipamentos.

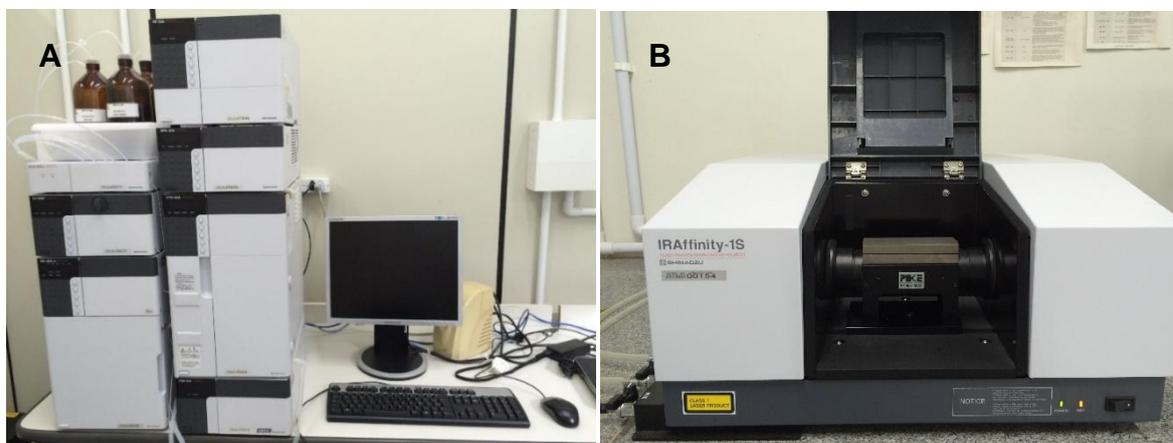
O sistema cromatográfico de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência modelo *Proeminence Shimadzu*, é ilustrado pela figura 9-A. O espectrofotômetro de Infravermelho com Transformações de Fourier (FT-IR) modelo *IRAffinity-1S Shimadzu*, está ilustrado na figura 9-B.

Figura 8 - Equipamentos utilizados na microextração líquido-líquido. A) Vórtex Quimis, B) Centrífuga Baby I C) Evaporador rotativo



Fonte: UNESC, 2012.

Figura 9 - A) Equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE, disponível no MULTILAB; B) Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformações de Fourier.



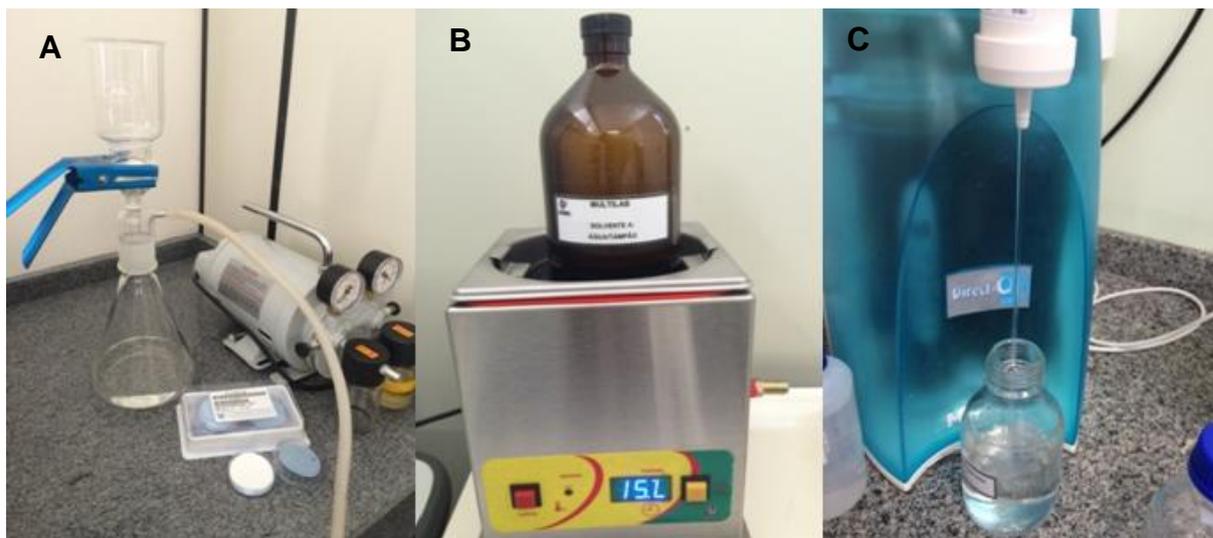
Fonte: Da autora, 2016.

Para adequação da fase móvel ao sistema CLAE, utilizou-se bomba de vácuo pro-tools 131 2VC WEG, representada na figura 10-A, banho de ultrassom USC 800A Unique, ilustrado pela figura 10-B, e sistema *holder* para filtração utilizando-se membrana HV em PVDF, com poros de 0,45 μm e 47 mm de diâmetro, figura 10-A.

Os reagentes utilizados foram diclorometano (CH_2Cl_2) grau analítico *Dinâmica*, Sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro *Synth*; e Cloreto de sódio (NaCl) *Synth*,

metanol (CH_3OH) grau CLAE⁴ *Sigma-Aldriche* acetonitrila (CH_3CN) em grau analítico *Vetec* para microextração líquido-líquido e para submissão em CLAE foram utilizados acetonitrila grau CLAE *Sigma-Aldrich*, e água purificada em sistema *Direct-Q MilliPore*, figura 10-C, denominada portanto água Milli-Q.

Figura 10 - Equipamentos para adequação de fase móvel ao CLAE



Fonte: Da autora, 2016.

Apesar da significativa aplicação do herbicida glifosato este não se mostrou tecnicamente viável de análise por CLAE UV-VIS nas condições e disponibilidade de reagentes do MULTILAB, bem como no período determinado para a realização deste trabalho de conclusão de curso não houve tempo hábil para desenvolvimento e validação de dois métodos cromatográficos distintos, optando-se desta forma pela análise por CLAE UV-VIS do herbicida Imazetapir.

3.4.2.2 Micro-extração líquido-líquido – LLME

A cromatografia moderna é uma das técnicas mais sensíveis atualmente, porém em alguns casos há necessidade de uma etapa prévia de preparo de amostras, a qual é realizada a fim de remover os interferentes da matriz e isolar o analito de interesse, isto é, como os analitos de interesse nas amostras de água estão, muito provavelmente, em baixas concentrações, a pré-concentração se torna

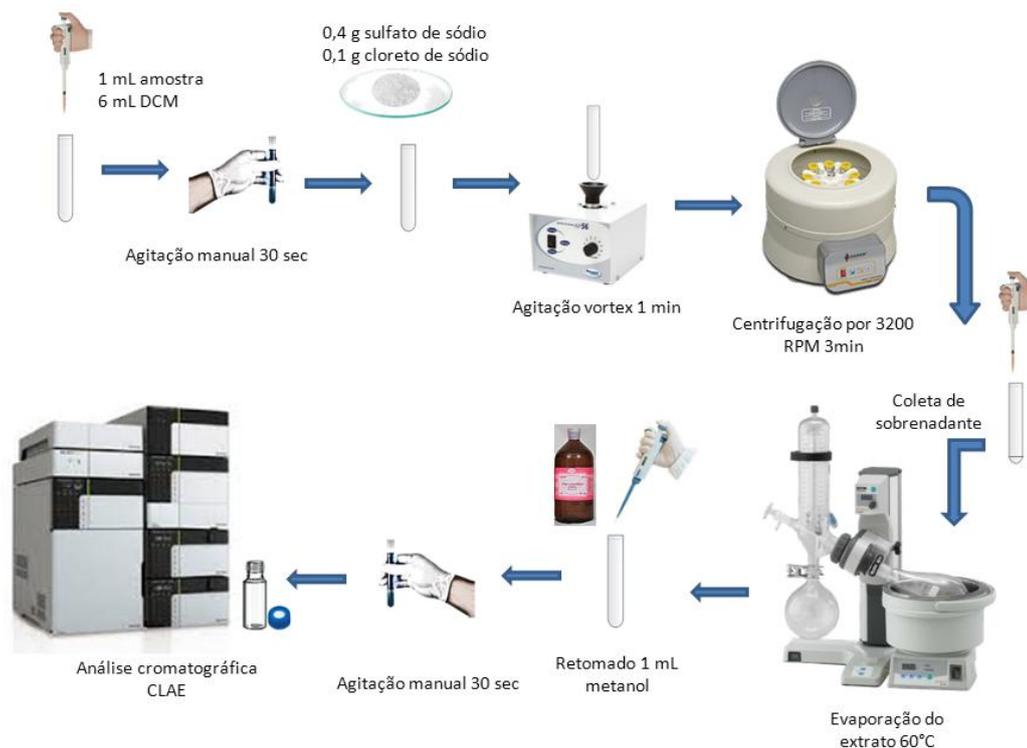
⁴Grau CLAE: pureza $\geq 99,9\%$.

necessária para viabilizar sua detecção via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE (ARIAS, et al 2007; RIBEIRO, 2014).

Dentre as técnicas de pré-concentração, as quais envolvem métodos de extração com solvente, optou-se pela micro-extração líquido-líquido - LLME, porque esta mantém os mesmos princípios da separação da extração com solventes tradicional, mas utiliza quantidades significativamente menores de solvente orgânico, minimizando a produção de resíduos químicos tóxicos, além de apresentar maior viabilidade econômica (RIBEIRO, 2014).

A extração dos potenciais pesticidas em amostras de água foi realizada conforme método de micro-extração líquido-líquido proposto por Vareli (2008) e Ribeiro (2014) com adaptações, utilizando-se 1 mL de amostra, adicionados 6 mL de diclorometano – DCM, solvente extrator, seguido de agitação manual por 30 segundos, após adicionou-se 0,4 g de sulfato de sódio e 0,1 g de cloreto de sódio, que seguiu para agitação em vórtex por 1 minuto. As amostras foram centrifugadas a 3.200 RPM por 3 minutos. Com auxílio de uma micropipeta foi coletado alíquota do extrato sobrenadante. O extrato foi totalmente evaporado em rotaevaporador a 60 °C, e posteriormente, retomado em 1 mL de metanol e agitado manualmente. Após o procedimento de extração, as amostras foram submetidas à análise cromatográfica em CLAE, a figura 11 ilustra este procedimento.

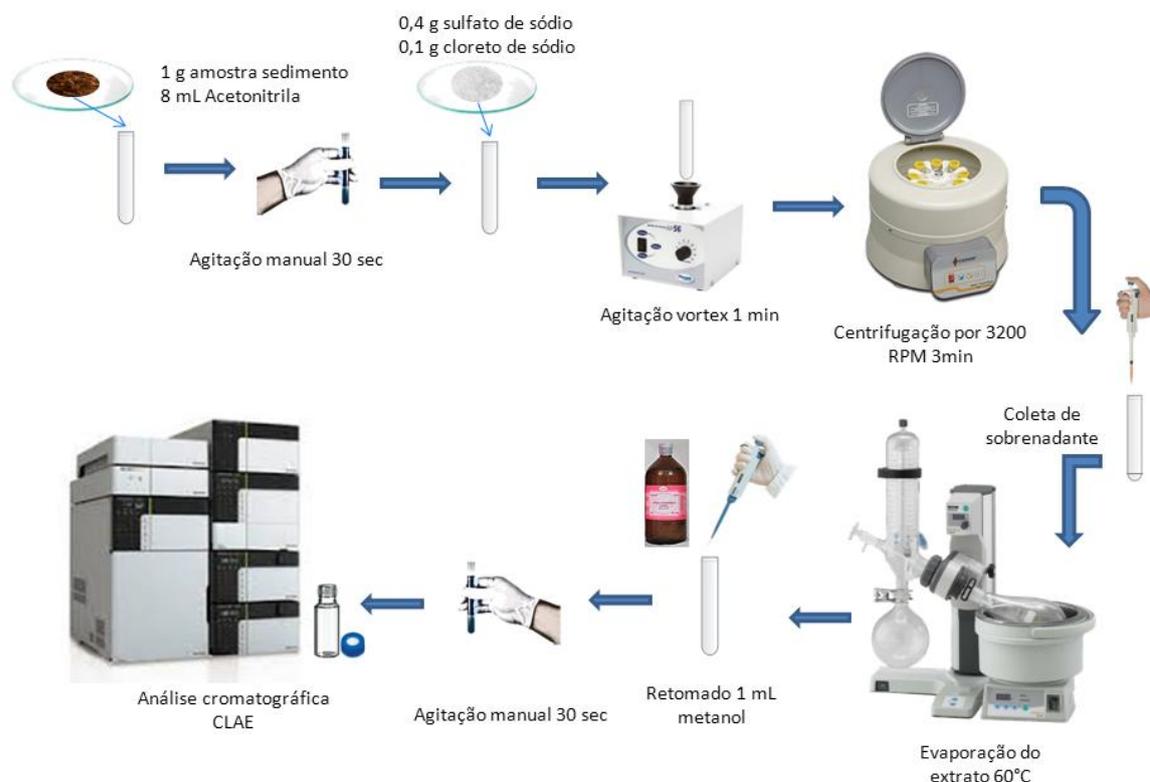
Figura 11 - Procedimento de Microextração líquido-líquido em amostras de água



Fonte: Da autora, 2016.

Para extração do herbicida em sedimento pesou-se 1 g da amostra, transferida a um tubo de ensaio adicionou-se 8 mL de acetonitrila, agitou-se manualmente e adicionou-se 0,1 g de cloreto de sódio e 0,4 g de sulfato de sódio e se seguiu para agitação em vórtex por 1 minuto. Após a extração, as amostras foram centrifugadas a 3.200 RPM por 3 minutos. Com auxílio de uma micropipeta foi coletado alíquota do extrato sobrenadante, e o sedimento no fundo do tubo foi descartado. O extrato foi totalmente evaporado em rotaevaporador a 60 °C, e posteriormente, retomado em 1 mL de metanol e agitado manualmente. Após o procedimento de extração, as amostras foram submetidas à análise cromatográfica em CLAE, a figura 12 ilustra este procedimento (RIBEIRO, 2014).

Figura 12 - Procedimento de Microextração líquido-líquido de amostras de sedimento



Fonte: Da autora, 2016.

O procedimento foi adaptado às condições técnicas de disponibilidade de reagentes e equipamentos do MULTILAB e do Laboratório de Ensino de Química da UNESC.

3.4.2.3 Cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE

Após o processo de pré-concentração dos analitos de interesse, as amostras foram submetidas ao CLAE, analisadas em triplicatas, no qual foi testada metodologia cromatográfica e validada *in house*.

O método cromatográfico é proposto por Gonçalves, Matos e Zanella (2013) com adaptações às condições do Laboratório de Multiusuários do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde da UNESC – MULTILAB: As amostras tiveram volume de injeção de 20 μ L, com temperatura de análise de 30 °C. A coluna analítica foi Ascentis® C18 (250 x 2.1 mm, 5 μ m), a vazão de bombeamento da fase móvel foi de 0,225 mL/min. A detecção foi por absorvância, detector UV/VIS, no

comprimento de onda de 254 nm. O perfil da fase móvel foi isocrático, 40% (v/v) de acetonitrila grau CLAE e 60% (v/v) de água Milli-Q.

Para a curva de calibração foi submetido padrão do herbicida Imazetapir (Nortox) nas mesmas condições cromatográficas supracitadas, para posterior identificação e quantificação destes pesticidas nas amostras de água e sedimento.

3.4.2.4 Validação *in house* do método cromatográfico

A validação *in house* consiste de acordo com Ribani et al (2004) na etapa de validação em um único laboratório, utilizada para validar uma metodologia desenvolvida localmente, ou para avaliar metodologias aplicadas em outros laboratórios.

Os parâmetros analíticos preconizados pela ANVISA (2003) são especificidade/seletividade, Linearidade, curva de calibração, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), exatidão, precisão.

3.4.2.4.1 Especificidade e Seletividade

De acordo com a ANVISA (2003) especificidade/seletividade tem relação com a capacidade do método em determinar um composto na presença de substâncias como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz.

Para Ribani et al (2004, p. 773) “seletividade de um método instrumental é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que poderiam interferir com a sua determinação em uma amostra complexa.”

Há várias formas de avaliar a seletividade, uma delas é comparando a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com esta substância (padrão), onde nenhum interferente deve eluir no mesmo tempo de retenção do analito de interesse, o qual deve estar bem separado dos demais componentes (RIBANI et al, 2004).

Outra forma de avaliar a seletividade é análise por detectores mais modernos como Arranjo de Diodos e Espectrômetro de Massas, que comparam o espectro do pico do analito de interesse com um padrão dando a indicação da presença do composto puro. Ou ainda avaliação com métodos mais específicos para

a substância de interesse, como ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho, entre outros (RIBANI et al, 2004).

Para avaliar a seletividade a solução estoque de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ foi purificada por meio da aplicação do método cromatográfico em CLAE, onde foram coletados a cada 500 microlitros, e analisada em espectrofotometria de infravermelho com transformações de Fouier (FT-IR), a qual conforme Silverstein, Webster e Kiemle (2007) geram o espectro completo de infravermelho, permitindo resoluções extremamente altas ($\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$).

De acordo com Fiorini (2000) FT-IR é um método de caracterização física para análise qualitativa, possível porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a composição, estrutura.

3.4.2.4.2 Linearidade e curva de calibração

De acordo com a ANVISA (2003) a linearidade relaciona-se com a demonstração que os resultados são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de uma faixa de aplicação, recomendando-se no mínimo cinco concentrações diferentes, com coeficiente de correlação maior ou igual a 0,99.

A linearidade é a relação matemática entre o sinal medido, altura ou área do pico, e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada, expressão um equação de reta chamada de curva analítica (RIBANI et al, 2004).

Assim preparou-se uma solução estoque do padrão Imazetapir, concentração de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$, e através do software *LCSolution* do CLAE, definiu-se cinco diferentes pontos do padrão, variando-se o volume de injeção, entre $4 \mu\text{L}$, $8 \mu\text{L}$, $12 \mu\text{L}$, $16 \mu\text{L}$ e $20 \mu\text{L}$, obtendo-se a curva de calibração em quantitativos de massa (μg). Através do mesmo *software* calcula-se a equação da reta $y = ax+b$, e os coeficientes de correlação.

3.4.2.4.3 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

O limite de detecção diz respeito a menor quantidade da substância de interesse que pode ser detectado, não necessariamente quantificado, nas condições experimentais propostas (ANVISA, 2003).

Assim utilizou-se o método de estimativa estatística baseada nos parâmetros da curva analítica (RIBANI et al, 2004).

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (3)$$

Na qual s é o desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, ou do coeficiente linear da equação e S é a inclinação, ou seja, o coeficiente angular da curva de calibração (RIBANI et al, 2004).

O limite de quantificação por sua vez é a menor quantidade com precisão e exatidão aceitáveis que pode ser quantificada nas condições experimentais propostas (ANVISA, 2003).

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (4)$$

O método indicado pela ANVISA (2003) é a relação ruído da linha de base, porém de acordo com Ribani et al (2004) este método pode ser subjetivo uma vez que para construção da curva analítica usa-se as áreas dos picos e não somente o sinal do detector, por isso optou-se pela determinação através do método baseado nos parâmetros da curva analítica, que é de acordo com Ribani et al (2004), estatisticamente mais confiável.

3.4.2.4.4 Exatidão e precisão

A exatidão representa o nível de concordância entre os resultados individuais, do ensaio, e um valor de referência (RIBANI et al, 2004). É portanto a aproximação dos resultados com um valor verdadeiro (ANVISA, 2003).

A exatidão foi expressa através da concentração média experimental e da concentração de referência.

$$\text{Exatidão} = \frac{\text{Concentração média experimental}}{\text{concentração referência}} \times 100 \quad (5)$$

A precisão por sua vez representa a disparidade de resultados entre ensaios repetidos de uma mesma amostra (RIBANI et al, 2004). Esta foi definida pela estimativa do desvio padrão absoluto (s)

$$s = \frac{\sqrt{\frac{\sum x_i - \bar{x}}{n-1}}}{n-1} \quad (6)$$

e através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD).

$$RSD (\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (7)$$

A precisão foi avaliada pela repetibilidade, verificada por quatro determinações: em concentrações, baixas, médias e altas, com três réplicas (ANVISA, 2003).

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS

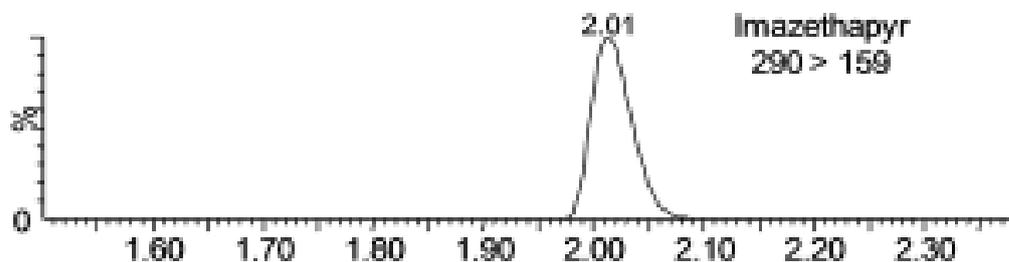
4.1 VALIDAÇÃO *IN HOUSE* DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

4.1.1 Especificidade e seletividade

Para a seletividade e especificidade do método cromatográfico, utilizou-se como padrão amostra do produto comercial herbicida Imazetapir aplicado nas lavouras, gentilmente cedida por agricultores de arroz da região, assim o composto ativo era em torno de 10,00% m/v da mistura, gerando dificuldades na seletividade do método.

O tempo de retenção (T_R) característico do composto ativo conforme Kemmerich, et al (2015) é de 2,01 minutos, em condições cromatográficas semelhantes, com fluxo também de $0,225 \text{ mLmin}^{-1}$, porém utilizando-se UHPLC-MS, e fase móvel água e metanol ao invés de água e acetonitrila.

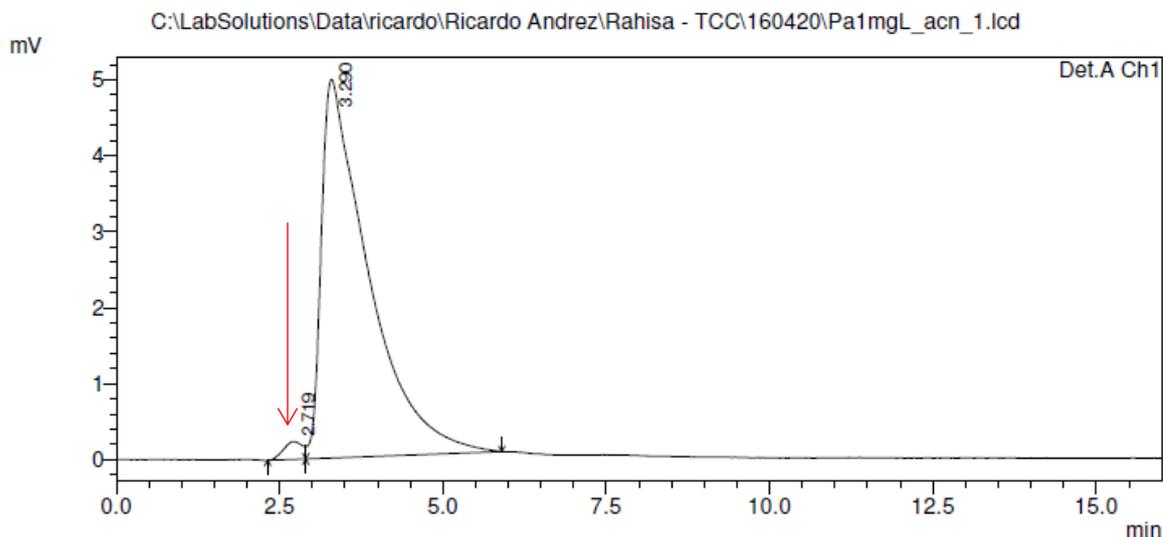
Figura 13 - Pico do padrão de Imazetapir com tempo de retenção 2,01



Fonte: Kemmerich, et al, 2015.

O tempo de retenção determinado pelo método aplicado neste trabalho foi em média de 2,7 minutos, tendo em vista que o composto tinha 10,00% de presença na mistura, e a proximidade com tempo de retenção da literatura em condições cromatográficas semelhantes, e sendo 90,00% outros ingredientes contidos na amostra utilizada como padrão e destacados provavelmente pelo pico subsequente de 3,29 minutos de retenção. O cromatograma da Figura 14 ilustra estes resultados.

Figura 14 - Cromatograma da amostra padrão de Imazetapir com tempo de retenção de 2,7 minutos.

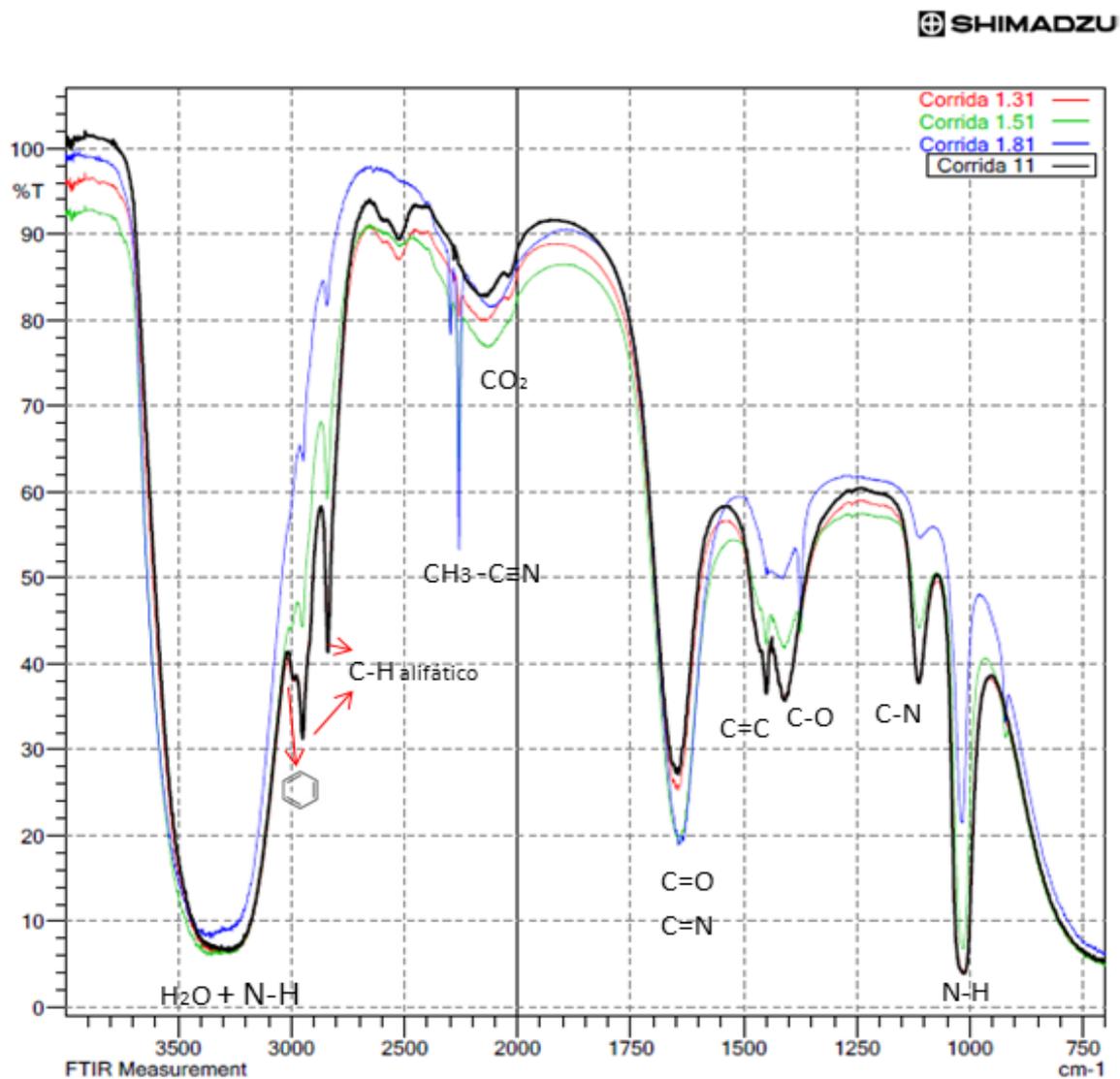


1 Det.A Ch1/254nm

Fonte: Da autora, 2016.

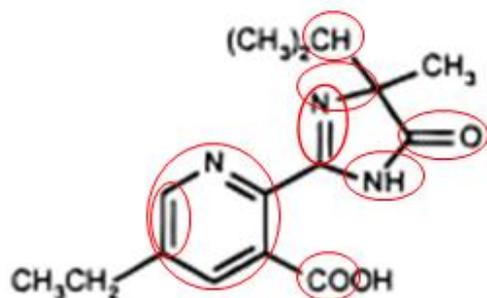
Outro indício da presença do composto ativo neste pico são os resultados das análises em (FT-IR), as quais demonstram que todas as moléculas e grupos funcionais do composto ativo, Imazetapir, estão presente nas alíquotas coletadas submetidas ao CLAE. A figura 15 apresenta o espectro e as respectivas bandas e seus grupos funcionais. Onde pode-se destacar a presença das moléculas N-H, C-N, C-O, C=C, C=N, C=O, CH aromático e CH alifático, todas moléculas características do Imazetapir, figura 16. As outras moléculas são características da fase móvel utilizada, Acetonitrila, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ e água, H_2O .

Figura 15 - Espectro da análise FT-IR da amostra padrão de Imazetapir submetida ao CLAE.



Fonte: Da autora, 2016.

Figura 16 - Formula estrutural do Imazetapir com destaque de moléculas presentes no espectro infravermelho da amostra padrão



Fonte: Bresnahan, et al., 2000, com adaptações da autora, 2016.

A interpretação do espectro de infravermelho foi subsidiada pelos dados disponíveis por Silverstein, Webster e Kiemle (2007).

4.1.2 Linearidade e curva de calibração

A curva de calibração obtida por quantitativo de massa, está representada na figura 17. Os coeficientes da curva estão representados na tabela 2.

Tabela 2 - Resultados de linearidade e da curva analítica

Coeficiente	Resultados	Critério*	Conformidade
r	0,9974487	0,99	
r ²	0,9949038	(1)	
a	$5,471235 \times 10^{-8}$	(1)	
b	$-8,290827 \times 10^{-4}$	(1)	

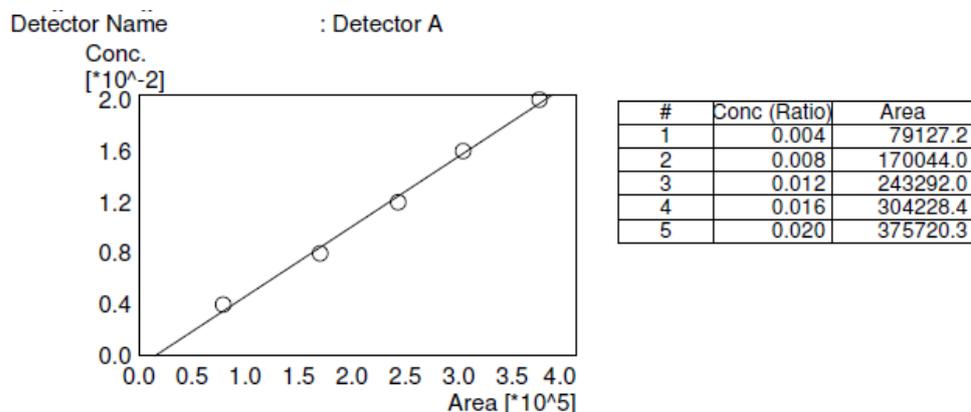
Fonte: Da autora, 2016.

— Não conforme; — Conforme; — Não aplicável.

*Critério mínimo aceitável Resolução ANVISA RE nº 899, de 29 de maio de 2003.

(1) Parâmetro não contemplado na Resolução ANVISA RE nº 899, de 29 de maio de 2003.

Figura 17 - Curva de calibração do método cromatográfico para identificação e quantificação de Imazetapir.



Fonte: Da autora, 2016.

A curva de calibração obteve um coeficiente de correlação linear r , e r^2 muito satisfatórios, com valores muito próximos a um, indicando ótima linearidade da curva de calibração.

4.1.3 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

Para determinação do limite de detecção e do limite de quantificação foram feitas três curvas de calibração, das quais se obteve o coeficiente angular médio e o desvio padrão médio da resposta. A tabela 3 ilustra os limites de detecção e de quantificação.

Tabela 3 - Resultados da determinação estatística dos limites de detecção e quantificação.

Limite de detecção (LD)	Limite de quantificação (LQ)
0,011082 μg	0,03694 μg

Fonte: Da autora, 2016.

Os limites de detecção e quantificação estão apresentados em quantitativo de massa, uma vez que as curvas de calibração foram assim determinadas.

4.1.4 Exatidão e Precisão

A precisão em termos de repetitividade foi avaliada em quatro níveis de concentração, com três replicatas em concentrações baixas, médias e altas, está disposta em por meio do desvio padrão absoluto (s) e do desvio padrão relativo (RSD), na tabela 4. Os resultados de exatidão estão dispostos em termos de ensaios de recuperação do analito de interesse, na tabela 4.

Tabela 4 - Resultado de precisão e exatidão do método cromatográfico

Concentração teórica ($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)	Concentração média \pm s ($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)	Recuperação (%)	RSD (%)
0,004	0,00270 \pm 0,00009	67,417	3,240
0,012	0,00827 \pm 0,00015	68,938	1,826
0,014	0,00761 \pm 0,00053	54,337	6,981
0,020	0,01919 \pm 0,00689	95,955	35,89

Fonte: Da autora, 2016.

Para valores de recuperação é desejável resultados próximos a 100%, porém para amostras complexas os resultados podem ser inferiores a 100% desde que o desvio padrão relativo seja inferior ou igual a 15% (ANVISA, 2003). A recuperação do método variou de 54 a 96%, onde nas amostras que apresentaram recuperação distantes de 100% estão com o desvio padrão relativo abaixo de 15%, assim o método tem boa precisão para repetitividade, já que a faixa predominante do desvio padrão relativo é de 1,8 a 7%.

Porém estes resultados podem ser otimizados a partir da submissão de mais pontos amostrais da curva de calibração e mais replicatas, otimizando os resultados estatísticos, principalmente no que se refere à exatidão (recuperação) e à precisão.

4.2 ANÁLISES E ENSAIOS LABORATORIAIS DE ÁGUA E SEDIMENTO

Os resultados da análise cromatográfica das amostras de água e sedimento para quantificação do herbicida Imazetapir do estuário do Rio Urussanga

estão apresentados na tabela 5. Cada amostra apresenta a média da análise em triplicata.

Tabela 5 - Quantificação de Imazetapir por CLAE nas amostras do Estuário do Rio Urussanga.

Amostras (n=3)	Concentração (mgL ⁻¹)
A4A_SN*	26,033
A4A**	12,883
S4A***	54,933

Fonte: Da autora, 2016.

*A4A_SN: amostra de água sobrenadante do processo de microextração líquido-líquido.

**A4A: amostra de água fase densa do processo de microextração líquido-líquido.

***S4A: amostra de sedimento sobrenadante do processo de microextração líquido-líquido.

A concentração maior do sobrenadante em detrimento a concentração da fase densa expressa boa eficiência do processo de extração do analito de interesse, porém a concentração ainda significativa de Imazetapir na fase densa revela a necessidade de aprimoramento da técnica de extração. Entretanto este fator não se mostrou determinante para a quantificação do herbicida nas amostras de água. Isso significa que o total deste composto na amostra de água seria em torno de 38,917 mgL⁻¹.

A concentração encontrada na amostra de sedimento, 54,9 mgL⁻¹, mais elevada do que a verificada na amostra de água, corrobora com Bresnahan, et al (2000) e Espy, et al (2011), a respeito do efeito da sorção no transporte do herbicida, e corrobora com Campos (2010) a respeito do processo de floculação, onde tanto os metais, como outros compostos dissolvidos na coluna d'água podem adsorver ou coprecipitar.

Os resultados da análise cromatográfica das amostras de água e sedimento para quantificação do herbicida Imazetapir do estuário do Rio Araranguá estão apresentados na tabela 6, por campanha de amostragem mensal no período de fevereiro a abril de 2016. Cada amostra apresenta a média da análise em triplicata.

Tabela 6 - Quantificação de Imazetapir por CLAE em amostras do estuário do Rio Araranguá.

Mês de coleta	Amostras (n=3)	Concentração (mgL ⁻¹)
Fevereiro	A3_SN*	4,433
	A3**	1,259
	S3***	(ND)
Março	A3_SN	25,917
	A3	(ND)
	S3	13,367
Abril	A3_SN	4,417
	A3	3,850
	S3	3,517

Fonte: Da autora, 2016.

*A3_SN: amostra de água sobrenadante do processo de microextração líquido-líquido.

**A3: amostra de água fase densa do processo de microextração líquido-líquido.

***S3: amostra de sedimento sobrenadante do processo de microextração líquido-líquido.

(ND) Amostra não disponível

Os resultados do sobrenadante nos meses de fevereiro e abril, maiores em detrimento a concentração da fase densa expressa boa eficiência do processo de extração do analito de interesse.

A concentração de Imazetapir da amostra de abril ainda muito significativa na fase densa, uma vez que o sobrenadante foi de 4,417 mgL⁻¹ e da fase densa em 3,3850 mgL⁻¹, também revela a necessidade de aprimoramento da técnica de extração. Porém este fator não foi determinante para a quantificação do herbicida nas amostras de água.

Já os valores da concentração em água no mês de março, 25,917 mgL⁻¹, mais elevados em relação ao mês de fevereiro, 4,433 mgL⁻¹, e abril 4,417 mgL⁻¹ dão indício de maior contribuição de efluentes contaminados de Imazetapir, muito provavelmente relacionado ao período de aplicação e persistência destes em água e solo, uma vez que conforme Kemmerich, et al (2015), este grupo de herbicidas possui meia-vida de 30 a 150 dias.

A diferença nas concentrações do herbicida Imazetapir nas amostras de sedimento do estuário do Rio Urussanga em comparação ao estuário do Rio Araranguá pode estar associada a interação diferenciada com partículas e outros

componentes presentes nos sedimentos, que tem formação distinta, além da diferença de bacia hidrográfica, e carga poluente.

Estas concentrações na matriz ambiental são extremamente preocupantes do ponto de vista ecotoxicológico, uma vez que de acordo com Moraes et al (2011) muitos estudos tem demonstrado que a exposição a pesticidas tem causado alterações bioquímicas no metabolismo de peixes.

Essas alterações correspondem, entre outras, à inibição da atividade da acetilcolinesterase, o que corrobora com Moraes et al (2011), no que diz respeito ao crescimento, sobrevivência, alimentação e comportamentos reprodutivos de peixes expostos.

Desta forma, estas concentrações elevadas na matriz e a sensibilidade toxicológica de bioindicadores como peixes *Cyprinus carpio* evidenciam os riscos desta poluição ambiental, uma vez que estas substâncias acabam por bioacumular na cadeia alimentar.

Cabe salientar que a poluição por Imazetapir pode ser agravada por meio do efeito sinérgico quando o corpo receptor recebe outros tipos de poluentes, no caso da região de estudo do estuário do Rio Urussanga que recebe efluentes de atividades de mineração de carvão, poluentes como metais pesados, Fe, Mn a exemplo são característicos.

Neste sentido, a tabela 7 traz os resultados das análises de metais realizadas a partir da mesma amostragem de água e sedimento no estuário do Rio Urussanga.

Tabela 7 - Análises de metais em amostra de água do estuário do Rio Urussanga.

Parâmetro (mgL ⁻¹)	LQ (mgL ⁻¹)	Resultado (mgL ⁻¹)	VMP (mgL ⁻¹)*
Arsênio	0,01	<0,01	0,01
Ferro total	0,02	2,68	**
Manganês	0,01	0,20	0,1

Fonte: IPAT, 2016.

LQ: Limite de quantificação

VMP: Valor máximo permitido

*Resolução CONAMA nº 357 de 2005, classe 2 – águas doces.

**A Resolução CONAMA nº357/2005, para águas de classe 2, contempla somente Ferro dissolvido com VMP de 0,3 mgL⁻¹.

Ainda os resultados das análises de metais podem acarretar em interferências na dinâmica biogeoquímica, em relação ao aporte de micronutrientes, já que em regiões estuarinas, como coloca Campos (2010) os nutrientes deveriam estar em escala nanomolar. O que corrobora com os parâmetros de ferro e manganês estarem consideravelmente em desacordo com o VMP da Resolução CONAMA nº 357 de 2005, evidenciando aspectos de poluição ambiental, os quais podem ter como consequência a intoxicação e bioacumulação destas concentrações elevadas, Fe total $2,68 \text{ mgL}^{-1}$ e Mn $0,20 \text{ mgL}^{-1}$ na biota aquática.

A presença destes metais em mesmo corpo hídrico pode alavancar os efeitos tóxicos de herbicidas, é o que reporta Chen et al (2013) a respeito da interação entre metais pesados e contaminantes orgânicos, em seu estudo a respeito da interação do Imazetapir com Cu (II), o que segundo o mesmo pode resultar em mudanças de especiações dos metais pesados.

A presença natural de carbono orgânico dissolvido – DOC, pode resultar na formação de complexos metálicos, quando das situações de poluições combinadas por pesticidas e metais pesados, como no caso da região de estudo no estuário do Rio Urussanga, a qual recebe efluentes de processos de mineração de carvão e de rizicultura como afirma Savi (2012), fontes de metais e de pesticidas respectivamente.

Os compostos resultantes destas interações potenciais entre o herbicida Imazetapir e metais pesados como Fe e Mn, ainda são obscuros, e seus efeitos na biota e impactos ambientais ecossistêmicos são ainda desconhecidos, o que indica a necessidade do entendimento dos mecanismos biogeoquímicos e como os processos antrópicos têm interferido nestes mecanismos.

Neste contexto as condições ambientais podem favorecer este tipo de dinâmica por meio de processos físico-químicos, onde provém a necessidade de investigação de parâmetros como pH, Eh, entre outros, apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Análises físico-químicas em amostra de água do estuário do Rio Urussanga.

Parâmetro	Unidade	LQ	Resultado	VMP*
Condutividade	mS/cm	0,001	0,924	(1)
pH	-	0,1 a 14,0	5,2	6,0 a 9,0
Potencial Redox	mV	-1,999 a +1,999	323	(1)
Oxigênio Dissolvido	mgL ⁻¹	0,1	6,0	≥ 5,0

Fonte: IPAT, 2016.

LQ: Limite de quantificação

VMP: Valor máximo permitido

*Resolução CONAMA nº 357 de 2005, classe 2 – águas doces.

(1) Parâmetro não contemplado na Resolução CONAMA nº 357 de 2005.

O pH ácido influencia não somente na solubilidade dos metais pesados em água mas também como Espy et al (2011) afirma na solubilidade do imazetapir dando-lhe alta mobilidade no solo e na água, justifica-se a detecção do mesmo na região estuarina estudada, a longas distâncias das potenciais fontes de contaminação.

Este valor no pH também é uma pista de alteração dos processos biogeoquímicos naturais, porque em águas naturais, de acordo com Wasserman e Wasserman (2008), este tende a neutralidade, e na água do mar tende estar na faixa de pH oito, pelo efeito de tamponamento da água do mar. Uma vez que estas condições não são as verificadas experimentalmente (tabela 8) indicam anomalias nas condições ambientais ideais.

A relação do potencial redox e do oxigênio dissolvido na água, de acordo Wasserman e Wasserman (2008) pode resultar em um Eh (potencial redox) mais oxidante, uma vez que há mais elétrons disponíveis para reações iônicas. Em termos gerais os resultados de OD estão satisfatórios em relação a legislação ambiental, o que deve assegurar a manutenção metabólica da comunidade biótica aquática. Porém este parâmetro pode estar sendo impactado pela presença do herbicida, alterando a comunidade primária e portanto alterando o oxigênio dissolvido.

Para aprofundar a avaliação do transporte destes poluentes, herbicida imazetapir e metais pesados, no meio aquático, e a persistência destes no ecossistema que

permeia as interações físico-químicas de sedimentos e da coluna d'água, investigou-se os mesmos parâmetros da amostra de água do estuário do Rio Urussanga, na amostra de sedimento. A tabela 9 apresenta tais resultados.

Tabela 9 - Resultados da amostragem de sedimento do Estuário Rio Urussanga

Parâmetro	Unidade	Resultado
Arsênio	mg/kg	<1,0
Ferro total	mg/kg	57.650,0
Manganês	mg/kg	556,6
Condutividade	mS/cm	24,76
pH	-	6,44
Potencial Redox	mV	-124,8
Oxigênio Dissolvido	mgL ⁻¹	6,0

Fonte: IPAT, 2016.

As elevadas concentrações dos metais na amostra de sedimento apresentadas na tabela 9 corroboram com Wasserman e Wasserman (2008), a respeito da reatividade elevada da superfície dos sedimentos que compõe a região estuarina, uma vez que se tratam de sedimentos formados por material fino, e corrobora com Campos (2010) a respeito das interações biogeoquímicas, e dos processos de floculação e coagulação, onde uma fração importante do material sedimentado não tornará a ressuspender.

Estas concentrações exprimem majoritária presença destes contaminantes, dando-lhes possibilidade de reatividade com o herbicida Imazetapir, que também está presente em elevada concentração 54,9 mgL⁻¹, podendo formar compostos potencialmente mais tóxicos a biota aquática, e podendo alterar características de mobilidade e biodisponibilidade destes poluentes, ainda mais sobre a presença de matéria orgânica natural, possibilitando a sorção do herbicida, e sua presença majoritária no sedimento.

Estes resultados evidenciam a poluição do ambiente aquático, a potencialidade de biodisponibilidade é preocupante já que trata-se de amostra de sedimento superficial, e portanto onde terá maior atividade biótica, representando

risco ecotoxicológico, uma vez que comunidades como o *fitoplancton*, e *zooplancton* mais expostas aos contaminantes destes sedimentos, são bases da cadeia alimentar destes ecossistemas.

O fato de que a biota troca matéria e energia nestes ambientes, torna a mobilidade e biodisponibilidade destes poluentes características de importância nos mecanismos biogeoquímicos.

Essas características por sua vez podem também ser favorecidas através dos valores de parâmetros como o pH e Eh e OD. A exemplo, na água intersticial o potencial redox poderá favorecer a mobilidade ou imobilidade dos metais e do próprio herbicida, por ser mais oxidante, em detrimento a elevada presença de oxigênio dissolvido, $6,0 \text{ mgL}^{-1}$.

O pH é um parâmetro de extrema importância, uma vez que as alterações deste pode favorecer a sedimentação dos metais pesados, ou a sua ressuspensão, já que a faixa de 6,44 constatada no sedimento, pode ser a faixa ideal de decantação de metais pesados como Fe, mas o Mn por exemplo, necessitaria de condições mais elevadas de pH, conduzindo desta forma a possibilidade de ressuspensão destes em coluna d'água.

Neste sentido a caracterização dos sedimentos é instrumento de suma importância porque este tem interação íntima com os processos biogeoquímicos de vários nutrientes e de compostos contaminantes, e sua formação é resultado de interações físico-químicas, e biogênicas. O que leva à importância da compreensão dos mecanismos biogeoquímicos, no entendimento dos efeitos sinérgicos e acumulativos, proporcionados pelas interações metal/compostos orgânicos, favorecidas pelas condições físico-químicas destas interações.

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento de métodos analíticos como o aplicado neste trabalho por cromatografia líquida de alta eficiência é essencial pela necessidade de identificar estes contaminantes e a interação que estes estabelecem nos ambientes naturais. Neste sentido foi possível validar o método analítico, na medida em que atendeu todos os critérios básicos: seletividade/especificidade, T_R 2,7 min, linearidade e curva de calibração, com coeficiente de correlação de 0,99, limite de detecção (LD), 0,011082 μg , limite de quantificação (LQ), 0,03694 μg , exatidão, faixa predominante 67,4 a 95,9 % e precisão, faixa predominante (RSD) 1,8 a 7%.

Quanto aos mecanismos biogeoquímicos e a caracterização da água e sedimento das regiões de estudo, através do casamento das análises por CLAE e demais ensaios laboratoriais como as análises de metais e parâmetros físico-químicos, foi possível verificar as potenciais interações e deduzir mecanismos de advecção e difusão destes poluentes e meio aquático, mais precisamente na região estuarina, e ainda delinear alguns dos potenciais impactos à biota.

Portanto, a avaliação articulada por meio do monitoramento ambiental, utilizando-se os métodos CLAE, que forneçam confiabilidade e possibilidade de investigação de concentrações muito baixas; e por meio do monitoramento biológico, através de ensaios ecotoxicológicos utilizando-se bioindicadores, darão subsídios para manutenção da qualidade ambiental, e dos recursos hídricos.

Na perspectiva de atuação sobre a fonte de contaminação, a qual se coloca como resultante de um processo de intensificação do uso de agroquímicos na agricultura, a promoção da agricultura orgânica, e da permacultura, se colocam como alternativas de produção mais saudável, tanto do ponto de vista da saúde pública e individual, quanto para a saúde ambiental, porque sua aplicação diminuiria a carga poluidora que atualmente atinge estes recursos hídricos. Esta diminuição da carga poluidora está relacionada aos pressupostos básicos da agricultura orgânica, e permacultura que envolvem os interesses da coletividade, suas necessidades metabólicas em relação à alimentação sadia e em quantidade suficientes, a manutenção do sistema produtivo com promoção da qualidade do solo e proteção das plantas dentro de conceitos ecológicos. Deve-se almejar interação humano-natureza, nas perspectivas de harmonização do ser humano com a natureza.

Neste contexto sugere-se para futuros trabalhos no âmbito do estudo realizado, o aprimoramento das técnicas de investigação com o mapeamento do uso e ocupação do solo, que possibilitariam a obtenção de informações mais precisas e completas a respeito das fontes de poluição, e também a avaliação de carga poluidora, com a realização de um maior número de campanhas de amostragem da água e sedimentos aquáticos para investigar o comportamento ao longo das alterações sazonais, associados a ensaios ecotoxicológicos com diferentes bioindicadores dos dos diferentes níveis tróficos do ecossistema. Tais dados experimentais poderiam ainda fomentar a aplicação da modelagem matemática, a qual seria capaz de fornecer com precisão o mecanismo biogeoquímico destes poluentes no futuro.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução – RE nº 899 de 29 de maio de 2003. **Determina a publicação do “Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos”**. Brasília: Diário Oficial da União. 02 de junho de 2003. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br>> Acesso em março de 2016.

ALFREDINI, P.; ARASAKI, E.. **Obras e gestão de portos e costas: a técnica aliada ao enfoque logístico e ambiental**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2009. 776p.

ALMEIDA, M.D. **Relatório: Vigilância em saúde de populações expostas a agrotóxicos no estado de Santa Catarina**. Brasília: Ministério da Saúde – Secretaria de Vigilância em Saúde, [2015]. 16 p.

ALVES, R. **Entre a ciência e a sapiência: o dilema da educação**. 13.ed. São Paulo: Edições Loyola, 2005. 148 p.

ARIAS, A.R.L. et al. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. **Ciência & Saúde Coletiva**. Rio de Janeiro, v.12, n.1, p. 61-72 Jan./Mar. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/csc/v12n1/07.pdf>> Acesso em 29 de janeiro de 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9898:1987 – Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro, 1987. 22 p.

BARRIGOSI, J. A. F.; LANNA, A. C.; FERREIRA, E.. **Agrotóxicos no cultivo do arroz no Brasil: análise do consumo e medidas para reduzir o impacto ambiental negativo**. Circular Técnica n. 67. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2004. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/documents/1344498/2767889/agrototoxicos-no-cultivo-do-arroz-no-brasil-analise-do-consumo-e-medidas-para-reduzir-o-impacto-ambiental-negativo.pdf/1d6c613a-41de-4795-880b-92c00118c1ba>> Acesso em: 15 de abril de 2016.

BRESNAHAN, G.A.; et al. Influence of soil pH: sorption interactions on Imazethapyr carry-over. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.48, n.5, p. 1929-1934, 2000. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10820117>> Acesso em: 17 de março de 2016.

BONILLA, J. A. **Fundamentos da agricultura ecológica: sobrevivência e qualidade de vida**. São Paulo: Nobel, 1992. 260 p.

BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002. 305 p.

BRASIL. Lei nº 7661 de 16 de maio de 1988. **Institui o Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro e dá outras providências**. Brasília: Diário Oficial da União de 16 de maio de 1988. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/lei

s/L7661.htm Acesso em: 8 de março de 2016.

CAMPOS, M. L. A. M. **Introdução a Biogeoquímica de Ambientes Aquáticos**. São Paulo: Átomo, 2010.

CARNEIRO, M. J.; MALUF, R. S. **Para além da produção**: multifuncionalidade e agricultura familiar. Rio de Janeiro: Mauad, 2003. 230 p.

CARSON, R.. **Primavera silenciosa**. São Paulo: Gaia, 2010. 327 p.

CAZELLA, A. A. A multifuncionalidade agrícola numa zona rural “desfavorecida”: um estudo de caso na região serrana catarinense. In: CARNEIRO, M. J.; MALUF, R. S. **Para além da produção**: multifuncionalidade e agricultura familiar. Rio de Janeiro: Mauad, 2003. p.28-43.

CHANG, R. **Química geral**: conceitos essenciais. 4.ed. Porto Alegre: AMGH, 2010.

CHEN, H; et al. New insights into the effects of the herbicide imazethapyr on Cu(II) ecotoxicity to the aquatic unicellular alga *Scenedesmus obliquus*. **Aquatic Toxicology**. v.140-141, p. 407-414, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166445X13001707>> Acesso em: 8 de abril de 2016.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA – EPAGRI. **Arroz irrigado**: Recomendações Técnicas da Pesquisa para o Sul do Brasil. In: REUNIÃO TÉCNICA DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 29., 2012, Gravatal, SC. Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado. Itajaí: SOSBAI, 2012. 179p.

ESPY, R.; et al. Photodegradation of the herbicide Imazethapyr in aqueous solution: effects of wavelength, pH, and natural organic matter (NOM) and analysis of photoproducts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.59, n.13, p.7277-7285, 2011. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf200573g>> Acesso em: 16 de março de 2016.

FERNANDES, L.B.; et al. Microextração líquido-líquido assistida por vórtex na determinação de pesticida em amostras de água. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA SEMIÁRIDO, 10., 2015, Petrolina, PE. **Anais eletrônicos...** Petrolina: Embrapa, 2015. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/135762/1/Lucas.pdf>> Acesso em: 23 de fevereiro de 2015

FERNICOLA, N.A.G.G.; BOHRER-MOREL, M.B.C.; BAINY, A.C.D. Ecotoxicologia. In: AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Paulo: RiMa, 2003. p. 221-243.

FIORINI, E.J. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. São Paulo: UNICAMP, 2000. 44 p. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/FTIR.pdf>> Acesso em: 5 de maio de 2016.

FRAGOSO JUNIOR, C. R.; FERREIRA, T. F.; MARQUES, D.M.L.M. **Modelagem ecológica em ecossistemas aquáticos**. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. 304 p.
GARCIA, E.G.. **Segurança e saúde no trabalho rural: a questão dos agrotóxicos**. São Paulo: FUNDACENTRO, 2001. 182 p.

GIL, A. C.. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4.ed São Paulo: Atlas, 2007. 175 p.

GONÇALVES, F.F.; MATOS, F.S.; ZANELLA,R.. Determinação de resíduos de herbicidas em águas de lavoura de arroz irrigado empregando Extração em Fase Sólida e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção por Arranjo de Diodos. **Scientia Chromatographica**. v.5, n.2, p. 89-100. 2013. Disponível em: <http://www.scientiachromatographica.com/doi/10.4322/sc.2013.007> Acesso em: 24 de fevereiro de 2016.

GREGORI, M.S.; ARAUJO, L.E.B. Epistemologia Ambiental: a crise ambiental como uma crise da razão. **Revista Eletrônica do Curso de Direito – UFSM**, Edição Especial, v.8, p. 700-711, 2013. Disponível em: <<http://cascavel.ufsm.br/revistas>> Acesso em 8 de Março de 2016.

GRÜTZMACHER, D.D.; et al. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos do sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, n.6, p.632-637, 2008. Disponível em: <<http://www.agriambi.com.br>> Acesso em 7 de Março de 2016.

GUEDES, E.M.. **Curso de metodologia científica**. Curitiba: HD Livros, 1997. 224 p.

GUIMARÃES, L.F.L., COLLINS, C.H. Cromatografia líquida de alta eficiência. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S.(coordenadores). **Introdução a métodos cromatográficos**. 7 ed. Campinas: UNICAMP, 1997. p.183-238.

GURGACZ, G. **Metodologia do trabalho científico**: com enfoque nas ciências exatas. Joinville: Sociesc, 2007. 132 p.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA. **Posicionamento do Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva acerca dos agrotóxicos**. n.10. Brasília: Ministério da Saúde, 2015. Disponível em: <http://www1.inca.gov.br/inca/Arquivos/comunicacao/posicionamento_do_inca_sobre_os_agrotoxicos_06_abr_15.pdf> Acesso em: 06 de abril de 2016.

JESUS, E. Diferentes Abordagens de Agricultura Não-Convencional: História e Filosofia In: AQUINO, A.M.; ASSIS, R.L. (Editores técnicos.). **Agroecologia: princípios e técnicas para uma agricultura orgânica sustentável**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2005. p.21-48.

KEMMERICH, M. et al.; A simple and efficient method for imidazolinone herbicides determination in soil by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. v.14, n.12, p.82-89, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967315011346>> Acesso em: 12 março de 2016.

LEAR, L. Introdução. In: CARSON, R.. **Primavera silenciosa**. São Paulo: Gaia, 2010. p.8-15.

LOMBARDI, A.T.; FERNANDEZ, M. Ecotoxicologia. In: BAPTISTA NETO, J.A.; KERSANACH, M.W; PATCHINEELAM, S.M. (Org.). **Poluição marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. p. 369-392

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para a ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011. 190 p.

MACÊDO, J. A. B. **Águas & Águas**. São Paulo: Varela, 2001. 505 p.

_____. _____. 2. ed. São Paulo: Varela, 2004. 977 p.

MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. M.. **Técnicas de pesquisa: planejamento e execução de pesquisas, amostragens e técnicas de pesquisa, elaboração, análise e interpretação de dados**. 7. ed. São Paulo: Atlas, 2008. 277 p.

MELO, R. F. et al. Pesticidas e seus impactos no ambiente. In: BRITO, L. T. L.; MELO, R. F.; GIONGO, V. (Ed.). **Impactos ambientais causados pela agricultura no semiárido brasileiro**. Petrolina: Embrapa Semiárido, 2010. p. 101-136.

MILHOME, M.A.L.; et al. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE, Brasil. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.14, n.3, p.363-372, jul/set 2009. Disponível em: <http://www.abes-dn.org.br/publicacoes/engenharia/resaonline/v14n03/RESAv14n3_p363-72.pdf> Acesso em 7 de Março de 2016.

MORAES, B. S.; et al. Toxicological responses of *Cyprinus carpio* after exposure to a commercial herbicide containing imazethapyr and imazapic. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 74, n. 3, p. 328-335, 2011. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21095003>> Acesso em: 13 de abril de 2016.

MOTA, L.M. Agrotóxicos e transgênicos: solução ou problema à saúde humana e ambiental?. **Saúde & Ambiente em Revista**. Duque de Caxias, v.4, n.1, p.36-46, jan-jun 2009. Disponível em: <<http://publicacoes.unigranrio.br/index.php/sare/article/viewFile/568/586>> Acesso em 1 de fevereiro de 2016.

MOZETO, A. A. Coleta de Sedimentos de Ambientes Aquáticos Continentais, Extração de Águas Intersticiais e Determinação Granulométrica. In: MOZETO, A.A.; UMBUZEIRO, G.A.; JARDIM, W.F. **Métodos de Coleta, Análises Físico-Químicas e Ensaio Biológicos e Ecotoxicológicos de Sedimentos de Água Doce**. São Carlos: Editora Cubo, 2006. 25-35 p.

MOZETO, A. A.; ZAGATTO, P.A.. Introdução de agentes químicos no ambiente. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. 2.ed. São Carlos: RiMa, 2008.15-38 p.

NASCIMENTO, W. M. do.; VILLAÇA, M. G. Bacias Hidrográficas: planejamento e gerenciamento. **Revista Eletrônica da Associação dos Geógrafos Brasileiros - Seção Três Lagoas**, v. 5, n. 7, p, 102-121, 2008.

MIRANDA NETO, M. J.. **A opção agroambiental dependência alimentar e exploração da miséria, lucros do caos e paradoxos do progresso**. Belem: CEJUP, 1996. 216 p.

OGA, S.; ZANINI, A. C.. **Fundamentos de toxicologia**. 2.ed. São Paulo: Atheneu, 2003. 474 p.

PAPADAKIS, E.N. et al. Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: occurrence and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 536, p. 793-802, Elsevier 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715304411>> Acesso em 06 de Março de 2016.

PIRES, E. **Cresce o número de marrecos de Pequim na lavoura de arroz**. Instituto Rio Grandense do Arroz, Notícias, 2010. Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br/conteudo/2560/cresce-o-numero-de-marrecos-de-pequim-na-lavoura-de-arroz-> Acesso em 29 de março de 2016.

REIMCHE, G.B. et al. Imazethapyr and imazapic, bispyribac-sodium and penoxsulam: Zooplankton and dissipation in subtropical rice paddy water. **Science of the Total Environment**, v. 514, p. 68-76, Elsevier, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715000704>> Acesso em 07 de Março de 2016.

RIBANI, M.; et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n.5, p.771-780, jun. 2004. Disponível em: http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Validacao_a17v27n5.pdf Acesso em: 6 de abril de 2016.

RIBEIRO, G.L.O. **Desenvolvimento e validação de método analítico para análise de parabenos em tecido de peixes**. 2014. 55p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SAVI, C.N. et al. **Relatório de Impacto Ambiental da obra de desassoreamento do rio Urussanga**. Criciúma: Universidade do Extremo Sul catarinense – UNESC. 2012. 60 p.

SCHMIDT, W. Conversão à agricultura orgânica e multifuncionalidade: os casos da encosta da Serra Geral (SC). In: CARNEIRO, M. J.; MALUF, R. S. **Para além da produção: multifuncionalidade e agricultura familiar**. Rio de Janeiro: Mauad, 2003. p. 44-59.

SCHNOOR, J.L. **Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, air, and soil.** New York: J. Wiley, 1996. 682 p.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J.. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490 p.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TÓXICO-FARMACOLÓGICAS – SINTOX. **Dados de intoxicação: dados de agentes tóxicos.** Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz – FIOCRUZ/ Ministério da Saúde – MS, 2016. Disponível em: <<http://sintox.icict.fiocruz.br/sites/sintox.icict.fiocruz.br/files//Agrotoxicos%20em%20geral%202011%20-Tabela%201.pdf>> Acesso em 3 de fevereiro de 2016.

SOARES, A.L.J.. **Conceitos básicos sobre permacultura.** Brasília: Ministério da Agricultura/SDR/PNFC, 1998. 53 p.

SOARES, I. A. **Análise da degradação ambiental das áreas de preservação permanente localizadas no estuário do rio Ceará-Mirim/RN.** 2010. 95f Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010. Disponível em: <http://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/18206/1/IltonAS_DISSERT.pdf> Acesso em 10 de fevereiro de 2016.

TSIPI, D.; BOTITSI, H.; ECONOMOU, A.. **Mass spectrometry for the analysis of pesticide residues and their metabolites.** New Jersey: John Wiley, 2015. 291 p.

VARELI, C.S. **Desenvolvimento e validação de método para determinação de etilenotiouréia em urina empregando HPLC-UV.** 2008. 85p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

VESILIND, P. A.; MORGAN, S. M.. **Introdução à engenharia ambiental.** São Paulo: Cengage Learning, 2011. 438 p.

VICTORINO, C. J. A.. **Planeta água morrendo de sede: uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 101 p.

VIEIRA, P.F., et al. Potencialidades e obstáculos à construção de territórios sustentáveis no estado de Santa Catarina. In: VIEIRA, P.F. et al. **Desenvolvimento territorial sustentável no Brasil: subsídios para um política de fomento.** Florianópolis: APED, 2010. p. 289-328.

VIVACQUA, M.; SANTOS, C. R. dos; VIEIRA, P.F. Governança territorial em zonas costeiras protegidas: uma avaliação exploratória da experiência catarinense. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, n. 19, p. 159-171, jan./jun. 2009. Editora UFPR.

WASSERMAN, J.C.; WASSERMAN, M.A. Comportamento de metais em sedimentos. In: BAPTISTA NETO, J.A.; KERSANACH, M.W; PATCHINEELAM, S.M. (Org.). **Poluição marinha.** Rio de Janeiro: Interciência, 2008. p. 197-229.

ZAKRZEWSKI, S. F. **Environmental toxicology**. New York, USA: Oxford, 2002. 334 p.

ZAMBERLAM, J.; FRONCHETI, A.. **Agricultura ecológica**: preservação do pequeno agricultor e do meio ambiente. 2 ed. Pretópolis: Vozes, 2002. 214 p.

ZANELLA, R.; et al. Monitoring of the Herbicide Clomazone in Environmental Water Samples by Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection. **Chromatographia**, v.55, p.573-577, 2002. Disponível em <<http://link.springer.com/article/10.1007%2F02492903>>.

APÊNDICE(S)

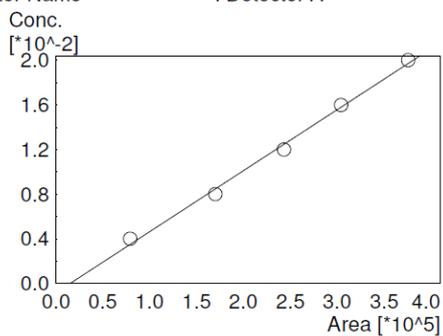
APÊNDICE A – Curva de Calibração do Método Cromatográfico para identificação de Imazetapir.

5/5/2016 16:26:43 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Calibration Curve ====

<Calibration Curve>

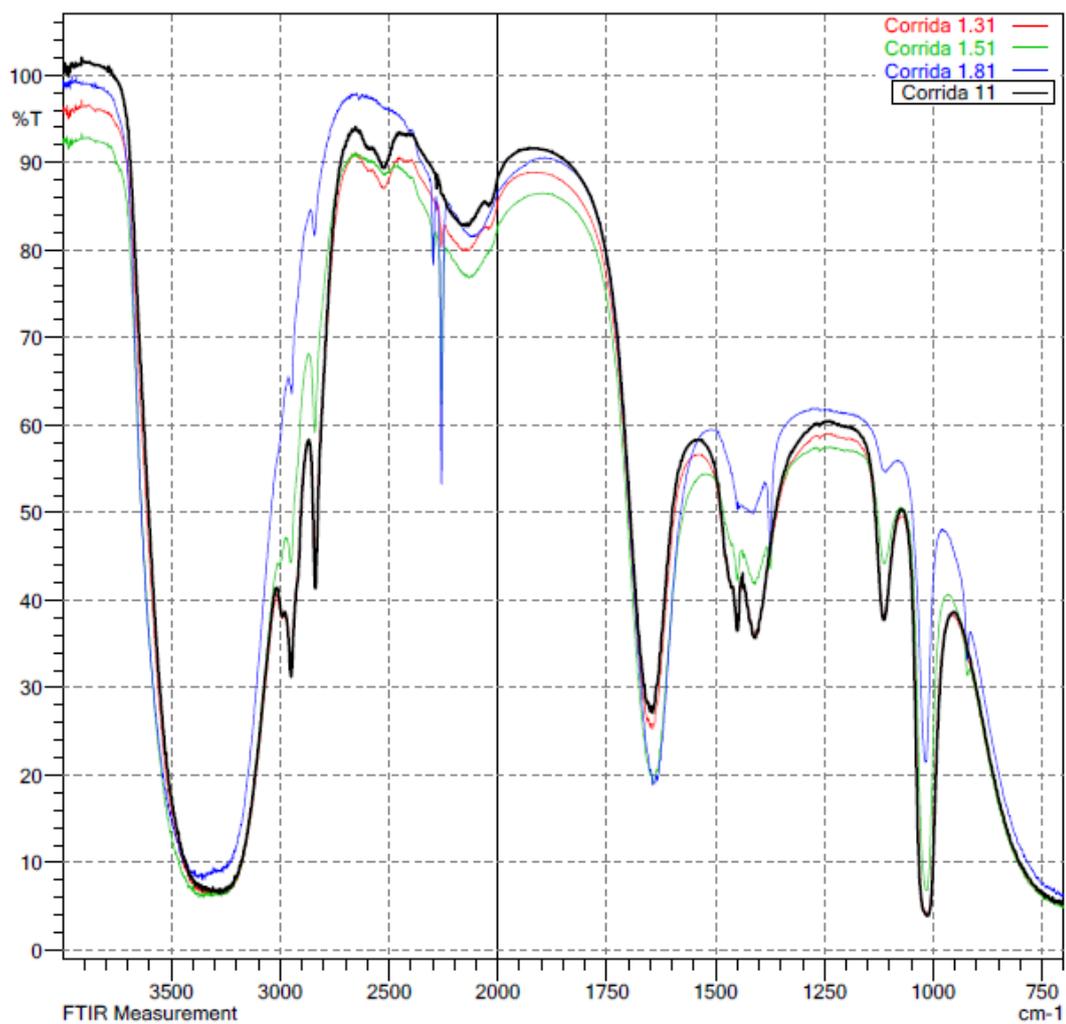
ID# : 1
 Name : RT2.725
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=5.47123e-008*x-0.000829083$
 Rr1=0.9974487 Rr2=0.9949038
 MeanRF:5.05489e-008 RFSD:2.5068e-009 RFRSD:4.95915
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Not Through
 WeightedRegression : None
 Detector Name : Detector A



#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.004	79127.2	79127
2	0.008	170044.0	170044
3	0.012	243292.0	243292
4	0.016	304228.4	304228
5	0.020	375720.3	375720

APÊNDICE B - Espectro FT-IR da amostra padrão de Imzetapir submetida ao CLAE.

SHIMADZU



C:\Dados\Tiago\Rahisa\28_04_2016\Corrida 11.ispd
C:\Dados\Tiago\Rahisa\28_04_2016\Corrida 1.31.ispd
C:\Dados\Tiago\Rahisa\28_04_2016\Corrida 1.51.ispd
C:\Dados\Tiago\Rahisa\28_04_2016\Corrida 1.81.ispd

FTIR Measurement
FTIR Measurement
FTIR Measurement
FTIR Measurement

APÊNDICE C – Cromatogramas das amostras de água do Estuário do Rio Urussanga.

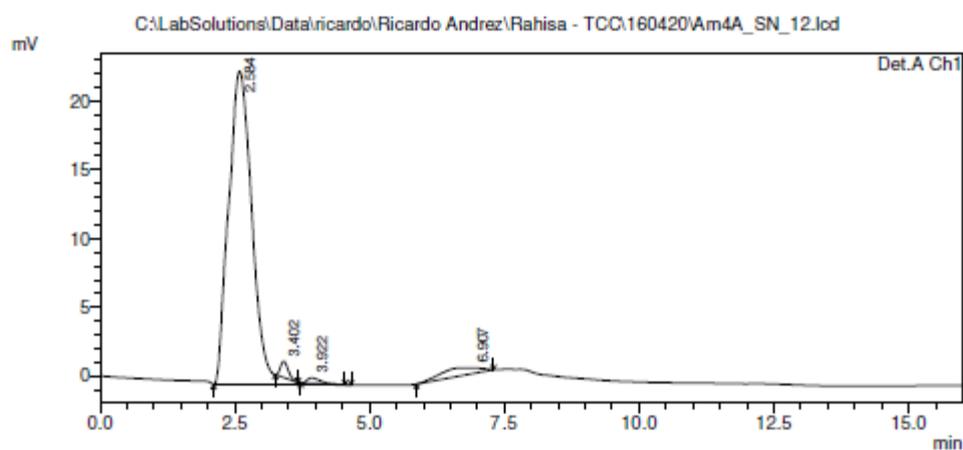
2/5/2016 17:51:34 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\Am4A_SN_12.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : Am4A_SN_12
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 13
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : Am4A_SN_12.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 20/4/2016 23:18:16
 Data Processed : 28/4/2016 17:58:58

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.584	692035	22800	0.601	ug
2	3.402	11879	1170	0.000	
3	3.922	6938	411	0.000	
4	6.907	28608	408	0.000	
Total		739460	24790		

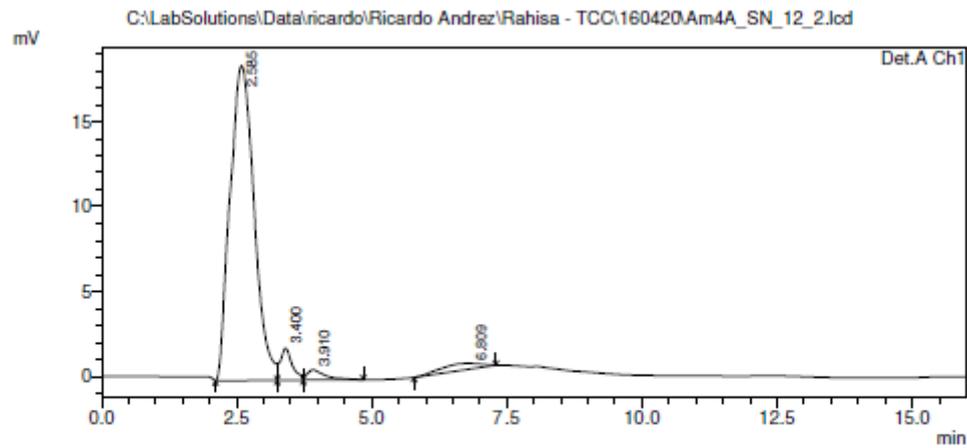
2/5/2016 17:51:57 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\Am4A_SN_12_2.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : Am4A_SN_12_2
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 13
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : Am4A_SN_12_2.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 20/4/2016 23:38:19
 Data Processed : 28/4/2016 17:58:59

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.585	573046	18545	0.498	ug
2	3.400	28970	1886	0.000	
3	3.910	13986	598	0.000	
4	6.809	20038	329	0.000	
Total		636041	21358		

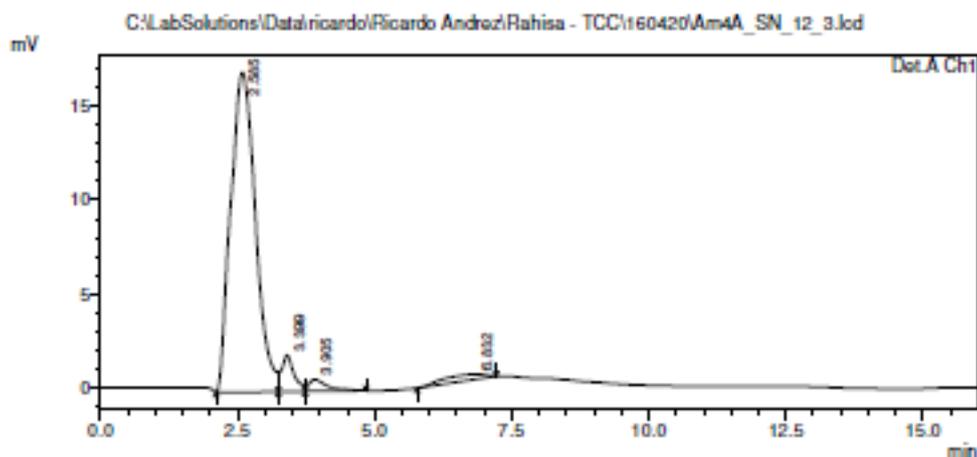
2/5/2016 17:52:16 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\RaHisa - TCC\160420\Am4A_SN_12_3.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : Am4A_SN_12_3
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial# : 13
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : Am4A_SN_12_3.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 20/4/2016 23:58:21
 Data Processed : 28/4/2016 17:58:59

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.585	533233	17056	0.463	ug
2	3.399	31018	1941	0.000	
3	3.905	15216	632	0.000	
4	6.832	17177	259	0.000	
Total		596643	19889		

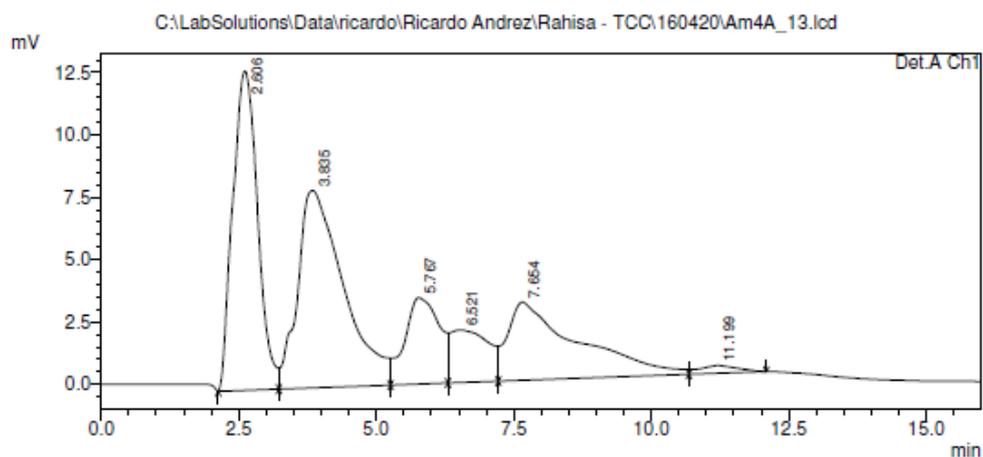
2/5/2016 17:53:43 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\Am4A_13.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : Am4A_13
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 14
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : Am4A_13.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/4/2016 00:18:22
 Data Processed : 28/4/2016 17:59:00

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.606	401456	12798	0.349	ug
2	3.835	458934	7914	0.000	
3	5.767	150056	3462	0.000	
4	6.521	102198	2110	0.000	
5	7.654	278247	3131	0.000	
6	11.199	15204	312	0.000	
Total		1406094	29727		

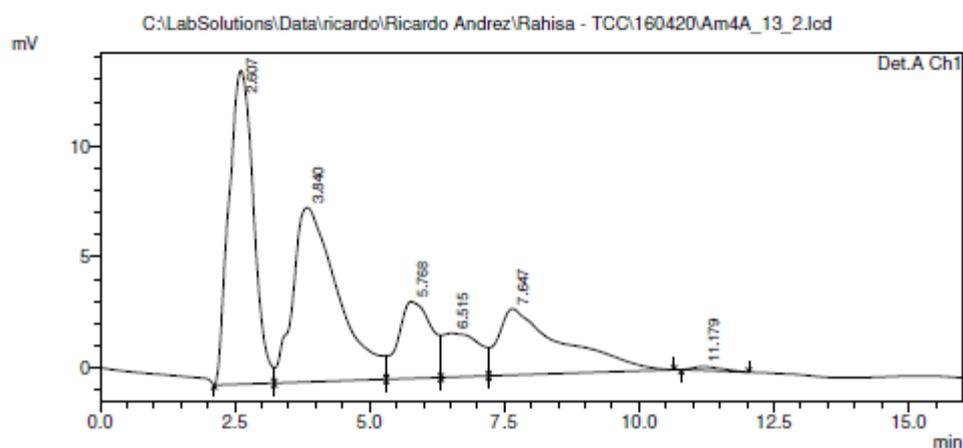
2/5/2016 17:54:04 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andres\Rahisa - TCC\160420\Am4A_13_2.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : Am4A_13_2
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 14
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : Am4A_13_2.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/4/2016 00:43:22
 Data Processed : 28/4/2016 17:59:00

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.607	447631	14143	0.389	ug
2	3.840	457464	7862	0.000	
3	5.768	148627	3466	0.000	
4	6.515	92605	1974	0.000	
5	7.647	247969	2989	0.000	
6	11.179	6249	169	0.000	
Total		1400543	30603		

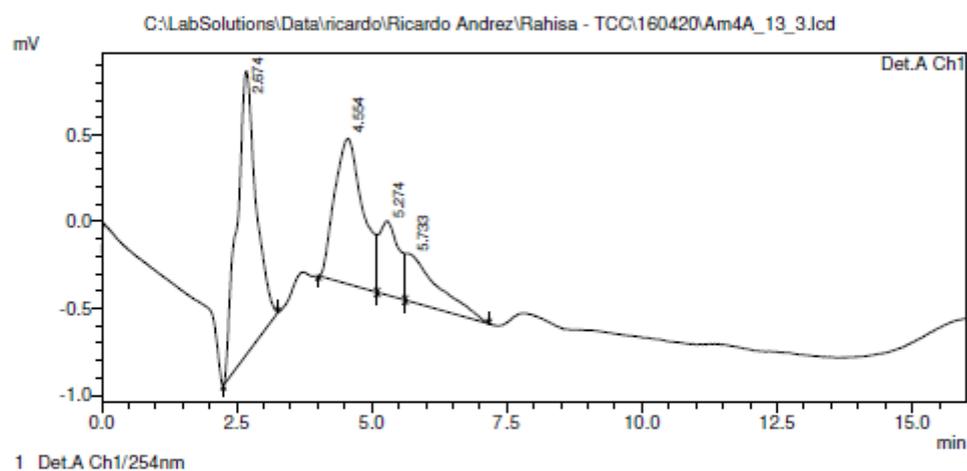
2/5/2016 17:54:19 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andres\Rahisa - TCC\160420\Am4A_13_3.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : Am4A_13_3
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 14
 Injection Volume : 1 uL
 Data File Name : Am4A_13_3.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/4/2016 01:08:22
 Data Processed : 28/4/2016 17:59:01

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.674	40680	1635	0.035	ug
2	4.554	30878	839	0.000	
3	5.274	10743	427	0.000	
4	5.733	11379	272	0.000	
Total		93680	3172		

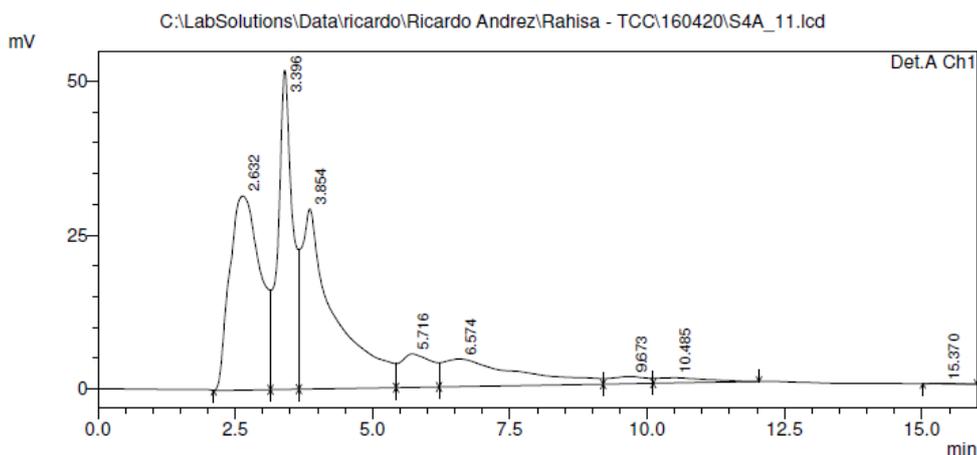
APÊNDICE D – Cromatogramas das amostras de sedimento do Estuário do Rio Urussanga.

2/5/2016 17:50:39 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\S4A_11.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : S4A_11
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vail # : 12
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : S4A_11.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 20/4/2016 22:01:39
 Data Processed : 28/4/2016 17:58:56

<Chromatogram>



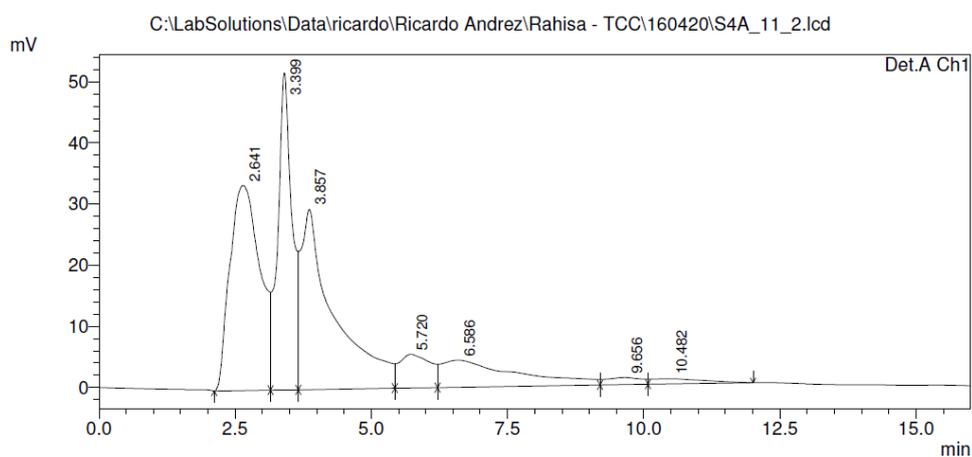
Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.632	1225394	31538	1.065	ug
2	3.396	955055	51884	0.000	
3	3.854	1236490	29283	0.000	
4	5.716	218606	5444	0.000	
5	6.574	431276	4461	0.000	
6	9.673	54731	1163	0.000	
7	10.485	54474	831	0.000	
8	15.370	2842	82	0.000	
Total		4178867	124686		

2/5/2016 17:50:58 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\S4A_11_2.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : S4A_11_2
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vail # : 12
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : S4A_11_2.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 20/4/2016 22:27:11
 Data Processed : 28/4/2016 17:58:57

<Chromatogram>



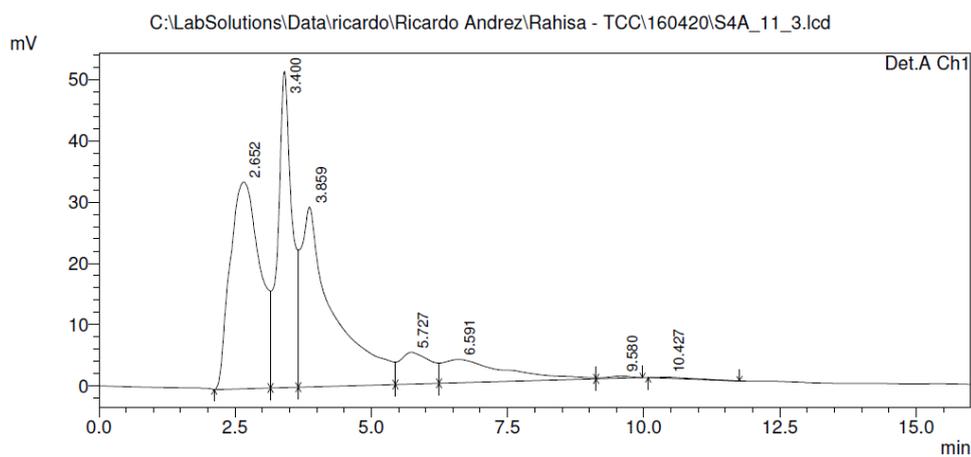
Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.641	1284900	33561	1.116	ug
2	3.399	943127	51856	0.000	
3	3.857	1254666	29476	0.000	
4	5.720	219532	5507	0.000	
5	6.586	427203	4419	0.000	
6	9.656	53126	1151	0.000	
7	10.482	57781	866	0.000	
Total		4240335	126836		

2/5/2016 17:51:10 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\S4A_11_3.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : S4A_11_3
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 12
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : S4A_11_3.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 20/4/2016 22:52:42
 Data Processed : 28/4/2016 17:58:58

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.652	1283991	33767	1.115	ug
2	3.400	936219	51612	0.000	
3	3.859	1234021	29375	0.000	
4	5.727	205664	5204	0.000	
5	6.591	305213	3795	0.000	
6	9.580	10385	319	0.000	
7	10.427	8892	176	0.000	
Total		3984385	124249		

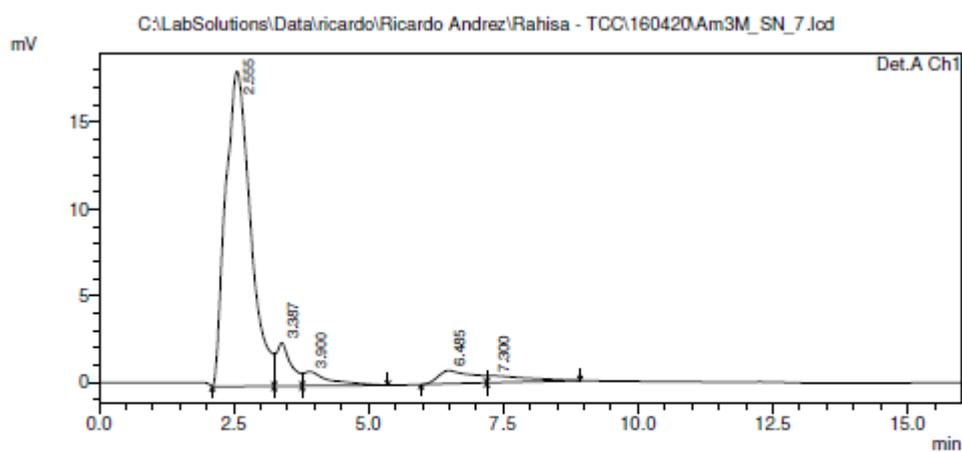
APÊNDICE E – Cromatogramas da amostra de água coletadas em março do Estuário do Rio Araranguá.

2/5/2016 17:48:23 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\Am3M_SN_7.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : Am3M_SN_7
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 8
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : Am3M_SN_7.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 20/4/2016 18:01:26
 Data Processed : 28/4/2016 17:58:50

<Chromatogram>



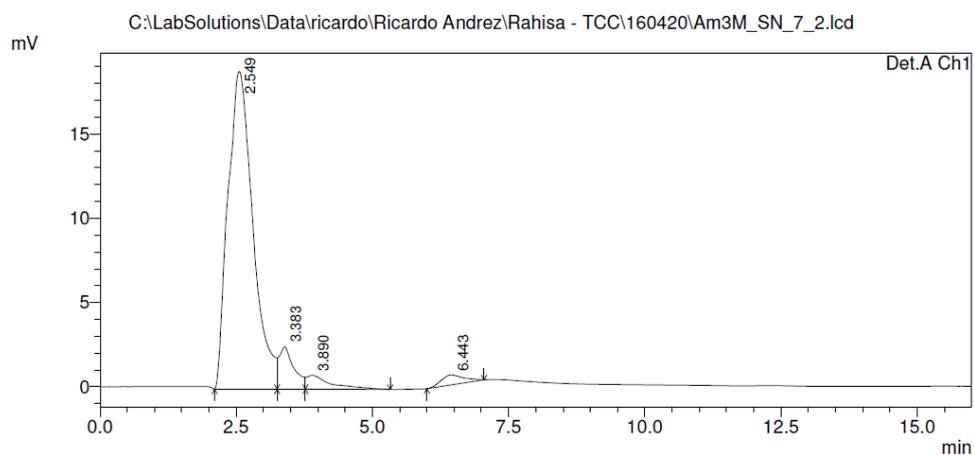
Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.555	583641	18141	0.507	ug
2	3.387	47926	2485	0.000	
3	3.900	27076	822	0.000	
4	6.485	33726	762	0.000	
5	7.300	20117	403	0.000	
Total		712486	22612		

2/5/2016 17:48:53 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\Am3M_SN_7_2.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : Am3M_SN_7_2
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vail # : 8
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : Am3M_SN_7_2.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 20/4/2016 18:21:28
 Data Processed : 28/4/2016 17:58:51

<Chromatogram>



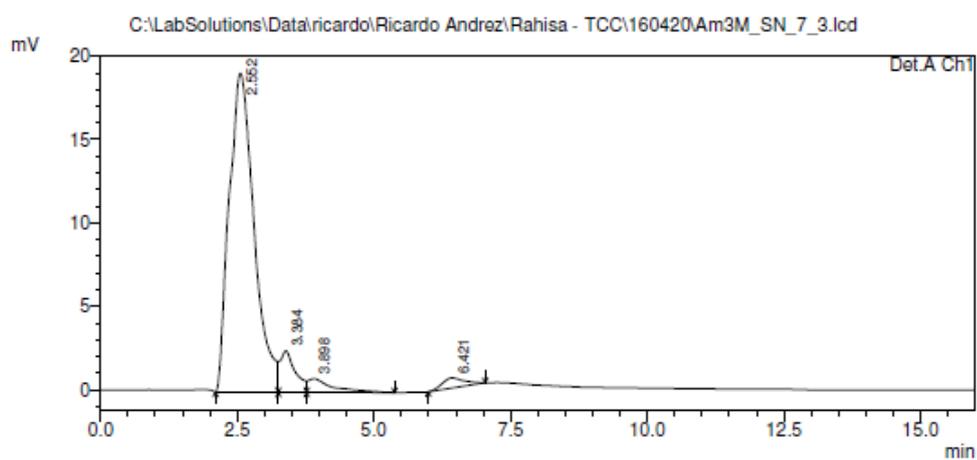
Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.549	600916	18860	0.522	ug
2	3.383	48244	2523	0.000	
3	3.890	25635	826	0.000	
4	6.443	17081	594	0.000	
Total		691875	22802		

2/5/2016 17:49:10 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\Am3M_SN_7_3.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : Am3M_SN_7_3
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vail# : 8
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : Am3M_SN_7_3.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 20/4/2016 18:41:29
 Data Processed : 28/4/2016 17:58:51

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.552	605865	19123	0.526	ug
2	3.384	47520	2485	0.000	
3	3.898	25521	808	0.000	
4	6.421	17482	617	0.000	
Total		696387	23032		

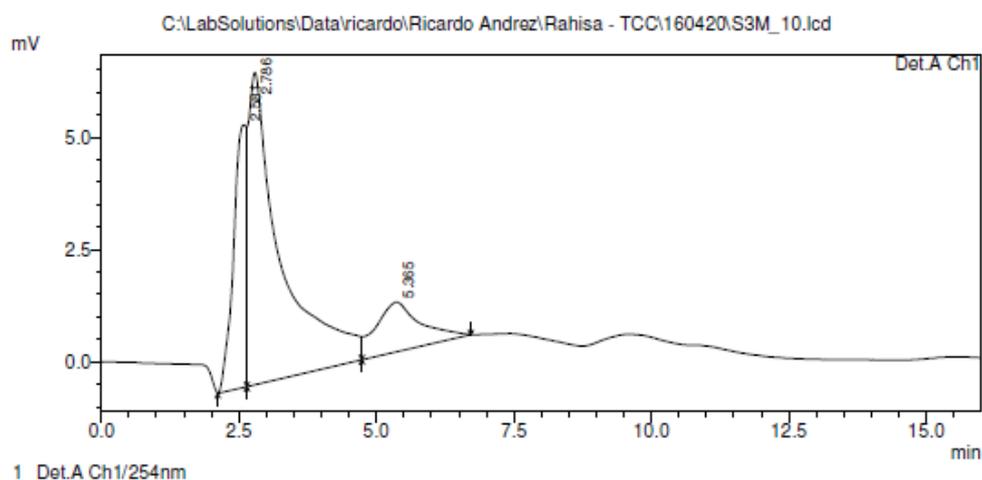
APÊNDICE F – Cromatogramas da amostra de sedimento coletada em março do Estuário do Rio Araranguá.

2/5/2016 17:49:43 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\S3M_10.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : S3M_10
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 11
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : S3M_10.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 20/4/2016 21:01:38
 Data Processed : 28/4/2016 17:58:55

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.581	93985	5841	0.000	
2	2.786	286391	6956	0.249	ug
3	5.365	63173	1105	0.000	
Total		443549	13902		

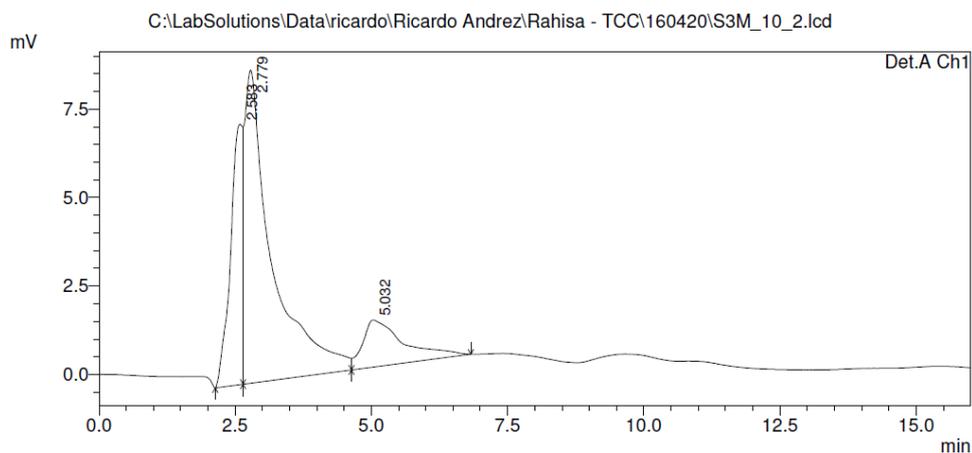
2/5/2016 17:50:00 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\S3M_10_2.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : S3M_10_2
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 11
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : S3M_10_2.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 20/4/2016 21:21:39
 Data Processed : 28/4/2016 17:58:55

<Chromatogram>



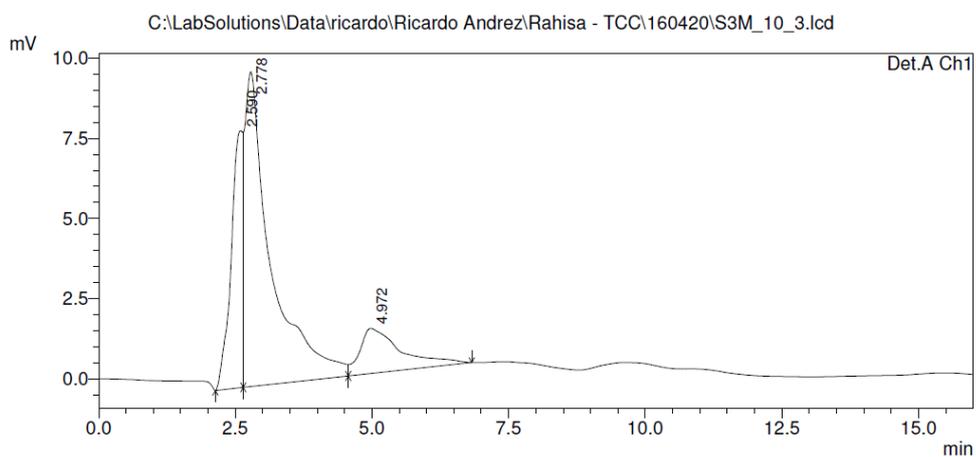
Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.583	112350	7359	0.000	
2	2.779	309019	8852	0.268	ug
3	5.032	69560	1329	0.000	
Total		490930	17540		

2/5/2016 17:50:17 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\S3M_10_3.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : S3M_10_3
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 11
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : S3M_10_3.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 20/4/2016 21:41:38
 Data Processed : 28/4/2016 17:58:56

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.590	118093	8018	0.000	
2	2.778	327926	9822	0.285 ug	
3	4.972	73812	1410	0.000	
Total		519831	19251		

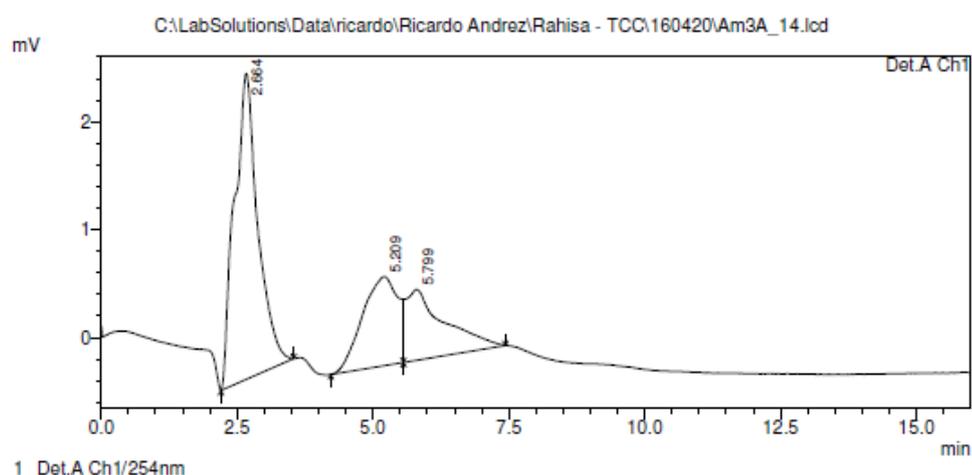
APÊNDICE G – Cromatogramas da amostra de água coletada em abril do Estuário do Rio Araranguá.

2/5/2016 17:54:43 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrezi\Rhisa - TCC\160420\Am3A_14.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : Am3A_14
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial# : 15
 Injection Volume : 1 uL
 Data File Name : Am3A_14.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/4/2016 01:28:24
 Data Processed : 28/4/2016 17:59:01

<Chromatogram>



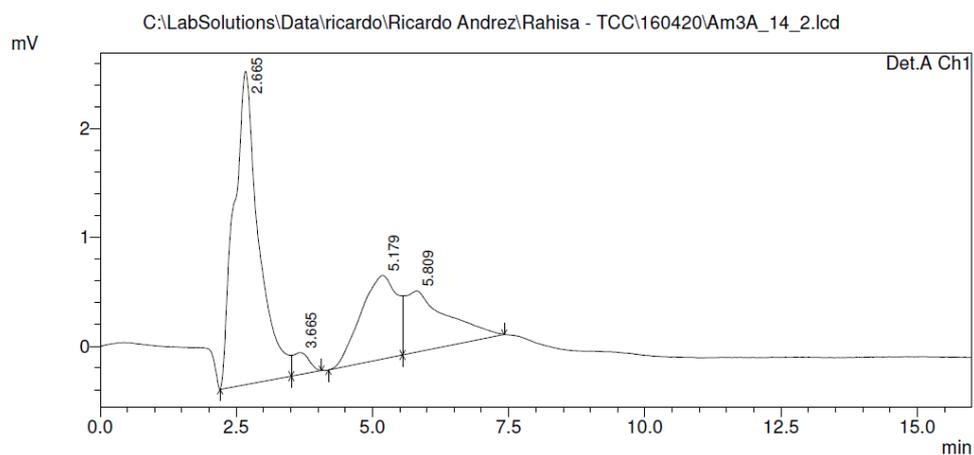
Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.664	85213	2835	0.074	ug
2	5.209	37697	824	0.000	
3	5.799	32483	657	0.000	
Total		155393	4316		

2/5/2016 17:54:57 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\Am3A_14_2.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : Am3A_14_2
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vail # : 15
 Injection Volume : 1 uL
 Data File Name : Am3A_14_2.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/4/2016 01:48:27
 Data Processed : 28/4/2016 17:59:02

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.665	90133	2877	0.078	ug
2	3.665	4100	199	0.000	
3	5.179	35693	768	0.000	
4	5.809	30385	563	0.000	
Total		160311	4407		

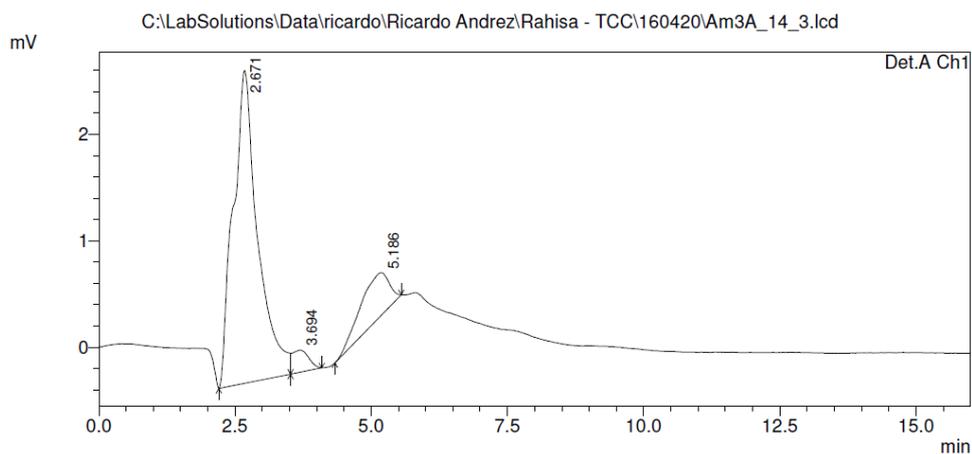
2/5/2016 17:55:10 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\Am3A_14_3.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : Am3A_14_3
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 15
 Injection Volume : 1 uL
 Data File Name : Am3A_14_3.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/4/2016 02:08:27
 Data Processed : 28/4/2016 17:59:02

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.671	91540	2936	0.079	ug
2	3.694	4372	207	0.000	
3	5.186	16087	400	0.000	
Total		112000	3542		

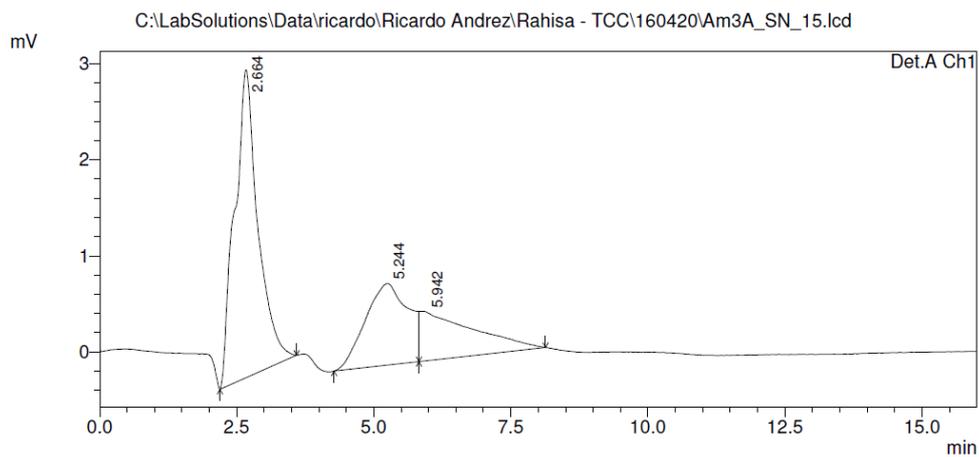
2/5/2016 17:55:56 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\Am3A_SN_15.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : Am3A_SN_15
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 16
 Injection Volume : 1 uL
 Data File Name : Am3A_SN_15.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/4/2016 02:28:29
 Data Processed : 28/4/2016 17:59:03

<Chromatogram>



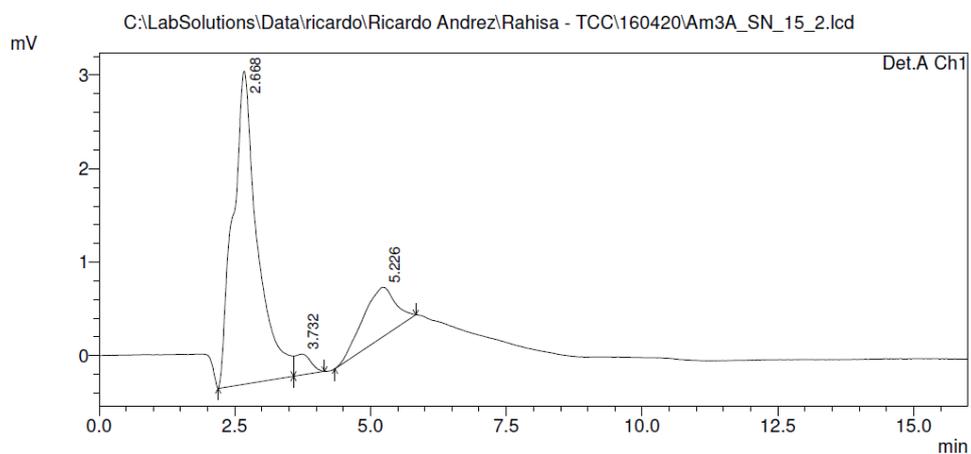
PeakTable					
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.664	94872	3204	0.082	ug
2	5.244	46015	848	0.000	
3	5.942	33903	511	0.000	
Total		174790	4562		

2/5/2016 17:56:12 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\Am3A_SN_15_2.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : Am3A_SN_15_2
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 16
 Injection Volume : 1 uL
 Data File Name : Am3A_SN_15_2.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/4/2016 02:48:30
 Data Processed : 28/4/2016 17:59:03

<Chromatogram>



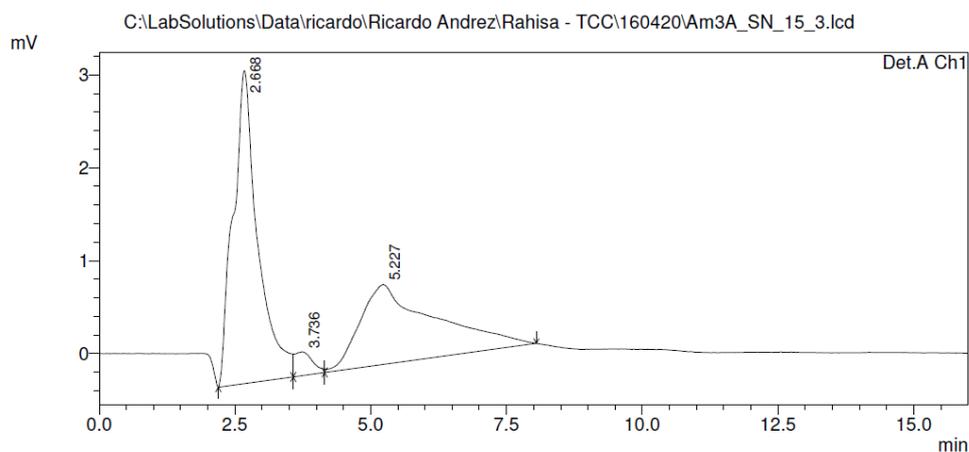
Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.668	104435	3350	0.091	ug
2	3.732	4458	222	0.000	
3	5.226	22831	529	0.000	
Total		131723	4101		

2/5/2016 17:56:25 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\Am3A_SN_15_3.lcd
 Acquired by : Admin
 Sample Name : Am3A_SN_15_3
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 16
 Injection Volume : 1 uL
 Data File Name : Am3A_SN_15_3.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/4/2016 03:08:33
 Data Processed : 28/4/2016 17:59:04

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.668	105981	3369	0.092	ug
2	3.736	5781	255	0.000	
3	5.227	82018	859	0.000	
Total		193780	4483		

APÊNDICE H – Cromatogramas da amostra de sedimento coletada em abril do Estuário do Rio Araranguá.

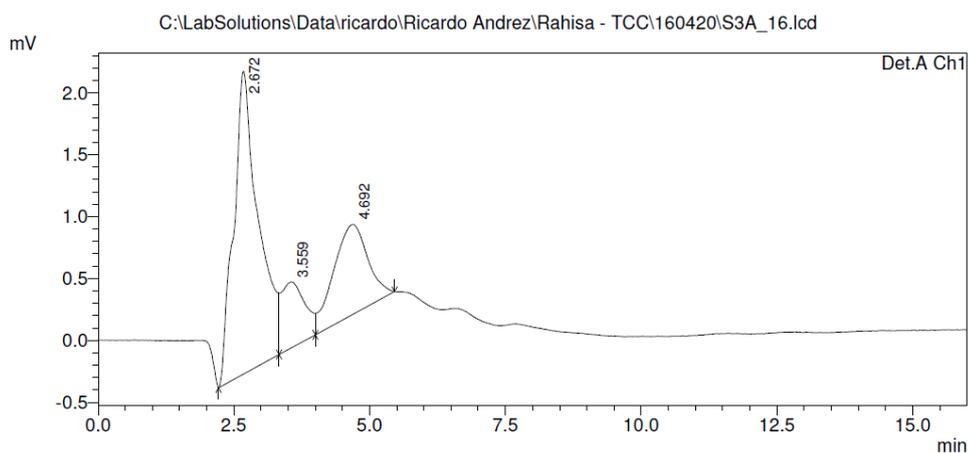
2/5/2016 17:56:39 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rahisa - TCC\160420\S3A_16.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : S3A_16
 Sample ID :
 Tray# : 1
 Vial # : 17
 Injection Volume : 1 uL
 Data File Name : S3A_16.lcd
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 21/4/2016 03:28:34
 Data Processed : 28/4/2016 17:59:04

<Chromatogram>



Detector A Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	2.672	76869	2447	0.067	ug
2	3.559	15971	534	0.000	
3	4.692	32447	726	0.000	
Total		125287	3707		

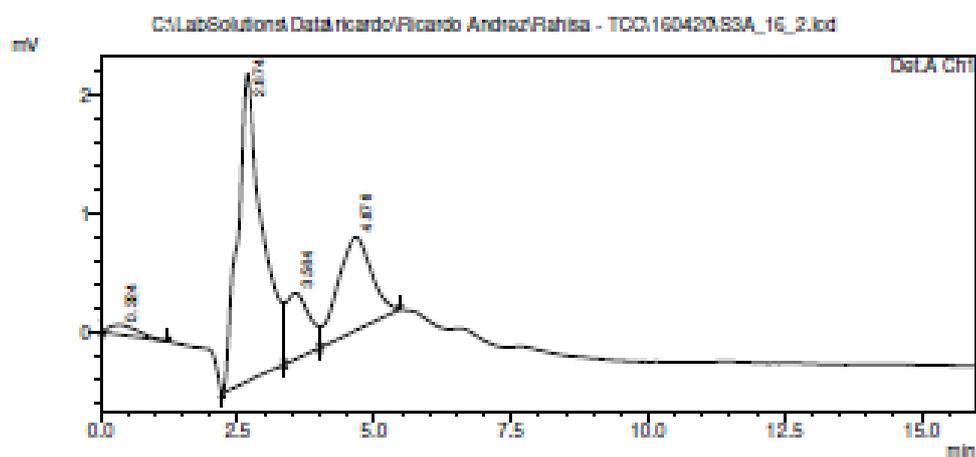
2/5/2016 17:57:16 1 / 1

=== Shimadzu LCsolution Analysis Report ===

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andrez\Rhisa - TCC\160420\SSA_16_2.lod

Acquired by :Admin
 Sample Name :SSA_16_2
 Sample ID :
 Tray# :1
 Vial# :17
 Injection Volume :1 uL
 Data File Name :SSA_16_2.lod
 Method File Name :F.Goncalves.lcm
 Batch File Name :Batch_ACN_UV254.lcb
 Report File Name :Default.lcr
 Data Acquired :21/4/2016 09:48:35
 Data Processed :28/4/2016 17:59:05

<Chromatogram>



Detector A. Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	0.324	2998	81	0.000	
2	2.674	82113	2592	0.071	ug
3	3.564	15765	551	0.000	
4	4.676	34648	782	0.000	
Total		135524	4007		

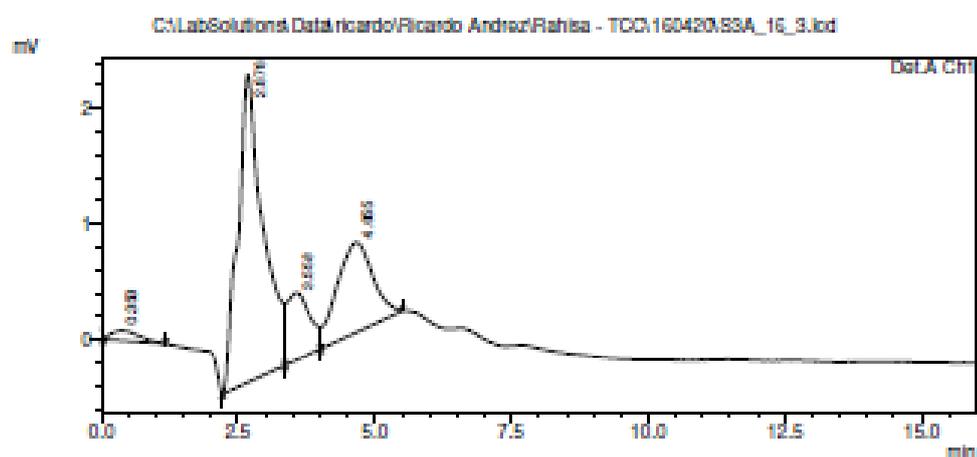
2/5/2016 17:57:34 1 / 1

=== Shimadzu LCsolution Analysis Report ===

C:\LabSolutions\Data\ricardo\Ricardo Andraz\Rhisa - TCC\160420\SSA_16_3.lod

Acquired by : Admin
 Sample Name : SSA_16_3
 Sample ID :
 Tray # : 1
 Vial # : 17
 Injection Volume : 1 uL
 Data File Name : SSA_16_3.lod
 Method File Name : F.Goncalves.lcm
 Batch File Name : Batch_ACN_UV254.lod
 Report File Name : Default.rpt
 Data Acquired : 2/14/2016 04:08:35
 Data Processed : 2/14/2016 17:50:05

<Chromatogram>



Detector A, Ch1 254nm		PeakTable			
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	0.353	3152	87	0.000	
2	2.676	83986	2662	0.073	ug
3	3.558	17169	582	0.000	
4	4.655	35543	780	0.000	
Total		139849	4111		

ANEXO(S)

ANEXO A – Relatório de Ensaio: amostra de água do Estuário Rio Urussanga.



Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC
Parque Científico e Tecnológico - IPARQUE
Instituto de Pesquisas Ambientais Tecnológicas - IPAT
Instituto de Alimentos - IALI

RELATÓRIO DE ENSAIO UNIFICADO Nº 111693/2016

DADOS DO CLIENTE

Cliente: Grupo de Pesquisa - GP UNESC - P52 (90336) Orçamento de Análises nº 10910
Endereço: Avenida Universitária, 1105, Universitário Cidade: Criciúma CEP: 88806-000
Fone: (**) -
Interessado: Carlyle T. Bezerra De Menezes
Projeto/contrato: **

DADOS DA AMOSTRAGEM

Data de coleta: 12/04/2016 10:15 Data de Entrada no Laboratório: 12/04/2016 17:00 Início das Análises: 12/04/2016 10:15
Descrição da amostra: Água de rio
Ponto de coleta: Ponte da Barra do Torneiro Temperatura da amostra (°C): 25,50
Coordenadas Geográficas: UTM Aspecto da amostra: Coloração (marrom amarelada), sem material em suspensão
Periodicidade: ** Tipo de amostragem: SIMPLES **
Condições climáticas: Tempo nublado Chuva nas últimas 24 hrs? Sim Temperatura do ar (°C): 26,00
Coletor: Rodrigo Bonfante - Ipat/unesc Nº da amostra no laboratório: 110223
Observações de campo: **

RESULTADOS DOS ENSAIOS REALIZADOS

Metais

Análise	Unidade	LQ	Resultado	VMP (1)
Arsênio	mg/L	0,01	< 0,01	0,01
Ferro Total	mg/L	0,02	2,88	Obs(1)
Manganês	mg/L	0,01	0,20	0,1

Físico-Químicas

Análise	Unidade	LQ	Resultado	VMP (1)
Condutividade	mS/cm	0,001	0,924	NC
pH	---	Faixa (0,1 a 14,0)	5,2	6,0 a 9,0
Potencial Redox	mV	(-1.999 a +1.999)	323	NC

Análises de Campo

Análise	Unidade	LQ	Resultado	VMP (1)
Oxigênio Dissolvido	mg/L	0,1	6,0	Não inferior a 5,0

Observações:

VMP(1) : Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005 do CONAMA (Classe 2 - Águas Doces)
LQ : Limite de quantificação
NC : Parâmetro não contemplado para esta legislação.
Obs(1) : A Resolução nº 357 do CONAMA, para águas de classe II, contempla somente Ferro dissolvido com VMP de 0,3 mg/L.

Metodologia

Arsênio: SMEWW - Method 3110 (AAS/Chama)
Ferro Total: SMEWW - Method 3110 (AAS/Chama)
Manganês: SMEWW - Method 3110 (AAS/Chama)
Condutividade: SMEWW - Method 2510 B
pH: SMEWW 4500-H+ B (Potenciométrico)
Potencial Redox: SMEWW - Method 2590 B (Potenciométrico)
Oxigênio Dissolvido: SMEWW - Method 4500-O G (Eletrodo de Membrana)

Notas:

Os resultados apresentados no presente Relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.
Este Relatório de Ensaio só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.

Revisores:

MP Glória S. Santos - LABORATÓRIO DE ÁGUAS E EFLUENTES INDUSTRIAIS (em 06/05/2016 07:48).



Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC
Parque Científico e Tecnológico - IPARQUE
Instituto de Pesquisas Ambientais Tecnológicas - IPAT
Instituto de Alimentos - IALI

RELATÓRIO DE ENSAIO UNIFICADO Nº 111693/2016

Criciúma, 08 de maio de 2016

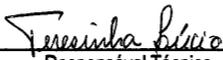
Mª Glória S. Santos
Coordenação Laboratórios
CRQ XIII - nº 13300058

ANEXO B – Relatório de Ensaio: amostra de sedimento do Estuário do Rio Urussanga.



Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC
Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT
Laboratório de Análises de Solos e Fertilizantes

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: 232/2016			
DADOS DO CLIENTE			
Projeto: GRUPO DE PESQUISA			
Nº do projeto: 52 – GP Unesc/2016			
Endereço: Avenida Universitária - 1105 - Criciúma - SC		Fone: (48) 3437-2729	
Interessado: Prof. Carlyle Torres Bezerra de Menezes			
DADOS DA AMOSTRA			
Descrição da Amostra: Sedimento – Lodo de Rio			
Data da Coleta: 12/04/2016		Data da Entrada no Laboratório: 12/04/2016	
Ponto de Coleta: Esplanada		Coletor: Rodrigo Bonfante	
Nº da Amostra Laboratório.: 110222			
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS			
Parâmetros	Unidades	Resultados	Métodos Analíticos
pH (Tal qual)	----	6,44	Potenciométrico
Potencial Redox (ORP)	(mVolts)	-124,8	
Condutividade Elétrica (CE)	(mS/cm)	24,76	
Oxigênio Dissolvido (OD)	mg/L	0,04	
Arsênio (As)	(mg/kg)	<1,0	Espectrof. A.A.- GH ⁽¹⁾
Ferro (Fe)		57.650,0	Espectrof. Absorção Atômica - Chama
Manganês (Mn)		556,6	
Observações:			
- Os ensaios pH e potencial redox foram realizados em laboratório, um dia após a coleta.			
- Metodologia SW 846 - 3050 para determinação de metais.			
- (1) Espectrofotometria de Absorção Atômica – Gerador de Hidretos.			
- Resultados dos parâmetros inorgânicos expressos na base seca à 65°C.			

Criciúma, 02 de maio de 2016.			
 Responsável Técnico Química Teresinha Lúcio - CRQ 13200109			
Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.			