

AVALIAÇÃO DE ALGUNS COMPOSTOS ORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA VISANDO À CARACTERIZAÇÃO DO DESCARTE DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE

Elaine A. J. Martins¹, Maria N. Marques², Juliana I. Otomo³, Marycel E. B. Cotrim⁴, Carlos F. Brito⁵, Osvaldo Beltrame F^o ⁶, Maria Ap. F. Pires⁷

Abstract — *The quality and the characteristics of the "Vale-do-Ribeira" Region rivers are very important to this area preservation. The industrial growth, the increasing number of inhabitants and the higher agricultural productivity come changing the landscape of this region. The concern on water resources, basic sanitation and the life quality has grown, because is necessary to guarantee clean and secure water for the future generations. The objective of this work is to characterize the "Water Treatment Stations" discarding water, from the Ribeira de Iguape Basin rivers, to verify and assist to adjust the treatment process at the governmental norms. The samples were filtered, extracted and pre-concentrated in SPE columns. They were analyzed by high precision liquid chromatography (HPLC) technique to verify some pesticides presence, in collected water from discarding of two of the ETA's on the São Lourenço river.*

Index Terms — *pesticides, hydrographic basin, water treatment*

INTRODUÇÃO

No passado, a água era considerada um bem infinito e havia a idéia de que a capacidade de autodepuração dos corpos d'água também era inquestionável. Porém, o crescimento industrial, os aumentos do número de habitantes e da produtividade agrícola mudaram essa realidade.

A preocupação com os recursos hídricos, o saneamento e a qualidade de vida tem crescido em todo o mundo, pois é necessário garantir que haja água limpa e segura para as gerações futuras. As bacias hidrográficas principalmente dos grandes centros urbanos recebem diariamente uma carga enorme de poluentes que comprometem a qualidade das águas. Mesmo em áreas denominadas preservadas esse

problema já é observado, como é o caso da bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, localizada na área litorânea ao sul do estado de São Paulo. A Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape é uma região agrícola, considerada uma das mais importantes reservas de recursos hídricos do estado. Além disso, é a maior fração da Mata Atlântica nacional ainda preservada. O histórico de qualidade da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape mostra uma piora significativa quanto ao atendimento aos padrões ambientais de qualidade da água nos últimos cinco anos [2]-[6]-[8]-[9]-[10].

A qualidade e as características dos corpos d'água da região do Vale do Ribeira são de grande importância para que se possa preservar essa área. Muitos são os estudos de caracterização e monitoramento dos corpos d'água da região, porém ainda insuficientes para que se possa ter uma idéia real do impacto causado.

As ETA's são operadas e administradas pela Sabesp por meio da Unidade de Negócio do Vale do Ribeira. Para início do projeto, foram escolhidas as ETA's de São Lourenço da Serra (que já possui maior experiência no gerenciamento de resíduos), e a de Juquitiba (em fase de adequação do sistema).

O sistema de tratamento de água potável realiza a remoção de partículas finas em suspensão e em solução presentes na água bruta. Para que o processo seja bem sucedido é necessária a aplicação de produtos químicos, como sais de ferro e de alumínio, que possam desestabilizar as partículas coloidais, formando flocos com tamanho suficiente para sua posterior remoção. Esse tratamento não consegue eliminar todos os compostos presentes na água bruta principalmente os compostos orgânicos. Além disso, esses materiais sedimentados, após ficarem retidos em tanques decantadores durante um tempo pré-determinado,

¹ Elaine Arantes Jardim Martins, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, elaine@ipen.br

² Maria Nogueira Marques, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, mmarques@ipen.br

³ Juliana Ikebe Otomo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, juliana_ik@yahoo.com.br

⁴ Marycel Elena Barboza Cotrim, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, mecotrim@ipen.br

⁵ Carlos Fernando de Brito, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, cfernandobrito@uol.com.br

⁶ Osvaldo Beltrame Filho, Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, SABESP-Registro, rua Joaquim Marques Alves, 1002, 11900-000, Registro, SP, Brasil, obeltrame@sabesp.br

⁷ Maria Aparecida Faustino Pires (coordenadora), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, mpires@ipen.br

são lançados novamente no ambiente em cursos d'água próximos às ETA's.

Os descartes gerados pelas ETA's têm características diferentes e variadas, dependendo das condições de cada região. São considerados as características da água bruta, a dosagem e o tipo de produtos químicos utilizados, além das condições físicas da unidade.

Ainda não se tem nenhum estudo referente à concentração de compostos orgânicos descartados pelas ETA's situadas no estado de São Paulo. Sabe-se que a quantidade de compostos orgânicos liberados na Bacia provenientes de indústrias e atividades agrícolas é grande, mas ainda não se sabe ao certo o quanto à toxicidade desses compostos influencia na qualidade das águas. Sabe-se apenas que o problema existe e a necessidade de se equacioná-lo torna-se cada vez mais urgente.

O lançamento de compostos que passam pelo sistema de tratamento, juntamente com a disposição de resíduos sólidos provenientes do próprio tratamento nas ETA's pode causar alterações consideráveis no corpo d'água receptor e conseqüentemente na Bacia Hidrográfica.

O processo de gestão ideal do tratamento de águas requer a caracterização desde a entrada da água bruta até o descarte final no corpo d'água. É nesse contexto que está inserido este projeto de pesquisa cujo principal objetivo foi identificar e quantificar alguns compostos orgânicos (traços de pesticidas) na água dos descartes provenientes das ETA's que captam água da bacia do Ribeira de Iguape, visando verificar e auxiliar na adequação do processo de tratamento a fim de atender às normas vigentes no que se refere ao descarte de compostos orgânicos.

Este estudo é parte de um projeto maior que permitirá avaliar o impacto ambiental dos descartes gerados nas ETA's nos corpos d'água.

Existem diversos métodos e técnicas que podem ser aplicados para a determinação de compostos orgânicos, alguns são multielementar outros não. É necessário que se estude cada tipo de amostra para desenvolver métodos apropriados de determinação dos compostos de interesse, bem como desenvolver metodologia para uma pré-concentração destes compostos a fim de que seja possível sua determinação.

Para caracterizar essas amostras, estabeleceu-se metodologia para extração e concentração de compostos orgânicos nas águas coletadas no descarte destas ETA's no rio São Lourenço para posterior análise. As determinações dos analitos foram realizadas utilizando-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Futuramente este estudo será estendido para as demais ETA's da bacia. Esta pesquisa é de grande relevância contribuindo, juntamente com outros trabalhos do projeto, principalmente na gestão ambiental da eco-região e para o fortalecimento do sistema de saneamento desta importante região que além do histórico quanto à contaminação de metais pesados e de possuir o mais importante e principal

potencial mineral do Estado de São Paulo, possui também inúmeras plantações com culturas diferentes [7]-[8]-[13].

MATERIAIS E MÉTODOS

Principais equipamentos e materiais

- Cromatógrafo líquido de alta eficiência LC modelo LC 10Ai da Shimadzu com 2 bombas peristálticas de fluxo constante, programador de gradiente para dois solventes, um injetor Rheodyne 9725, com "loop" de 20 μ L, acoplado a um detector UV/visível SPD 10Ai da Shimadzu controlado pelo programa CLASSLC10/M10, também da Shimadzu.
- Coluna de fase reversa Shin-Pach CCL-ODS C₁₈ (150x4,6 mm ID 5 μ m) da Shimadzu.
- Sistema extração SPE a vácuo desenvolvido nos laboratórios do Centro de Química e Meio Ambiente [5].
- Colunas de SPE C₁₈, propileno, 3mL, preenchidas com 500mg de octadecyl polimericamente ligado, da marca Supelco.
- Sistema de filtração de soluções em membranas a vácuo (Sartorius).
- Balança analítica, Mettler;
- Membrana filtrante 47 mm, 0,45 μ m de porosidade, Sartorius;
- Vidraria básica de laboratório: béqueres, erlenmeyers, balões volumétricos, pipetas, provetas, etc.

As vidrarias utilizadas foram lavadas com extran, descontaminadas com solução nitro sulfônica, enxaguadas com água tratada por osmose reversa, enxaguadas com água Milli-Q e depois secas em microondas.

Reagentes e soluções

- Água ultrapura (tipo Milli-Q) de baixa condutância;
- Acetonitrila (ACN) grau HPLC;
- Solução de ACN/H₂O 50% (v/v);
- Solução tampão de ácido monocloroacético/acetato de potássio pH 3 (312mL/200mL v/v);
- Tiosulfato de sódio anidro P.A.;
- Padrões de referência com certificado dos compostos: aldicarbe, simazina, carbofurano, carbaril, atrazina e trifluralina;
- Soluções padrão mista de trabalho nas concentrações de 0,02, 0,05, 0,08, 0,1 e 0,2 μ g.mL⁻¹ em ACN/H₂O 50% de cada um dos compostos: aldicarbe, simazina, carbofurano, carbaril, atrazina e trifluralina

Todas as soluções padrão preparadas foram mantidas sob refrigeração e na ausência de luz.

Amostragem e preservação das amostras

A caracterização das amostras de água de descarte foi realizada em dois dos sistemas produtores do Vale do Ribeira (São Lourenço da Serra e Jucituba). Para este trabalho de pesquisa foram avaliados, para cada unidade estudada, os seguintes pontos de coleta:

- na saída do descarte;
- 100 metros a montante do ponto de descarte das ETA's;
- 10 metros a jusante do ponto de descarte das ETA's;
- 100 metros a jusante do ponto de descarte das ETA's;

As amostragens foram realizadas com auxílio da equipe de coletas da Unidade de Negócios da SABESP de Registro, de acordo com o Manual de coleta da CETESB [1].

Na amostragem foram utilizados frascos de vidro âmbar de 1L para evitar que a amostra não sofresse fotodegradação. Nestes frascos coletores foram adicionados 30mL de solução tampão pH 3 para manter a amostra estável e aproximadamente 1g de tiosulfato de sódio anidro [12] para eliminar a presença de cloretos.

Por ocasião da coleta, em campo, são determinadas as seguintes variáveis: pH, cor e turbidez sólidos totais em suspensão potencial redox (eh), condutividade elétrica, temperatura e oxigênio dissolvido.

No laboratório, inicialmente as amostras são filtradas em membranas de 0,45µm, para retirada das partículas em suspensão. As amostras são mantidas em temperatura de 4°C até a análise. As amostras foram separadas em alíquotas de 250mL e pré-concentradas em cartuchos SPE preenchidos com C₁₈ e posteriormente analisadas por HPLC de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

Preparação das amostras

Para a determinação de pesticidas em águas, um fator muito importante a ser considerado é a necessidade de pré-concentração da amostra. Neste trabalho, utilizou-se um método *SPE*, que consiste em fazer um *clean-up* das amostras pelo seguinte procedimento:

- ativação do material de preenchimento da coluna (C₁₈) por meio de condicionamento com acetonitrila seguido de água ultrapura (Milli-Q);
- percolação da amostra de água, para extração e retenção dos compostos de interesse por afinidade;
- *clean-up* com água ultrapura (Milli-Q);
- secagem da coluna;
- eluição dos compostos com acetonitrila;
- evaporação cuidadosa do solvente (acetonitrila) com N₂;
- dissolução do resíduo com solução de ACN/H₂O 50%;
- injeção no HPLC.

Determinação dos pesticidas nas amostras

Foram investigados os pesticidas: aldicarbe, simazina, carbofurano, carbaril, atrazina e trifluralina. Devido ao fato da vasta utilização destes princípios ativos na agricultura tanto em escala mundial, como nacional e regional. A persistência e características destes princípios ativos na natureza, além da falta de informação e de dados de monitoramento em escala nacional e regional. O carbofurano e o carbaril estão entre os agrotóxicos mais empregados na área de estudo, sendo que a simazina, atrazina e trifluralina estão entre os agrotóxicos inclusos como parâmetro de controle de potabilidade pela portaria [8]-[9]-[10]-[13].

A metodologia analítica utilizada foi validada com padrões de referência com certificados de pureza rastreáveis para a análise de água.

A quantificação dos compostos orgânicos pesticidas estudados foi feita por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - HPLC por esta técnica oferecer melhores resultados para análise dos pesticidas termicamente lábeis (carbamatos) e polares, incluindo seus produtos de transformação. Além disso, o método possui muitas vantagens sobre a cromatografia a gás, como por exemplo, o fato de a amostra aquosa ser injetada diretamente no cromatógrafo, onde sistemas de programação da fase móvel e colunas de fase reversa promovem uma separação eficaz dos compostos pesticidas presentes. Os limites de detecção e de quantificação do método podem ser observados a seguir na Tabela I [5].

TABELA I
LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO

Composto	LD (µg.mL ⁻¹)	LQ (µg.mL ⁻¹)
<i>aldicarbe</i>	0,006	0,021
<i>simazina</i>	0,0003	0,001
<i>carbofurano</i>	0,004	0,015
<i>carbaril</i>	0,0005	0,002
<i>atrazina</i>	0,002	0,003
<i>trifluralina</i>	0,004	0,013

As condições analíticas nas quais foram realizados os experimentos são:

- fluxo da fase móvel: 1,0mL.min⁻¹;
- pressão: 96 kgf.cm⁻²;
- volume de injeção: 20µL;
- comprimento de onda para detecção no UV: 220nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As médias dos resultados obtidos, nos ensaios preliminares, para os principais compostos orgânicos traços de pesticidas verificados nas amostras coletadas na ETA de São Lourenço da Serra podem ser observados na Tabela II e, os resultados obtidos para a ETA de Jucituba encontram-se na Tabela III.

TABELA II

RESULTADOS OBTIDOS PARA AMOSTRAS DE SÃO LOURENÇO DA SERRA

Pontos de coleta (relativo ao descarte)	Concentração dos Pesticidas ($\mu\text{g/mL}$)					
	aldicarbe	Simazina	carbofurano	carbaril	atrazina	trifluralina
saída	0,0489	Nd	Ø	Ø	nd	nd
100 m a montante	nd	Ø	nd	Ø	Ø	nd
10 m a jusante	nd	Nd	nd	nd	nd	nd
100 m a jusante	nd	Nd	Ø	Ø	Ø	nd

Ø valor entre o limite de detecção e o limite de quantificação.

TABELA III

RESULTADOS OBTIDOS PARA AMOSTRAS DE JUQUITIBA

Pontos de coleta (relativo ao descarte)	Concentração dos Pesticidas ($\mu\text{g/L}$)					
	aldicarbe	Simazina	carbofurano	carbaril	atrazina	trifluralina
saída	nd	Nd	nd	nd	nd	nd
100 m a montante	nd	Nd	Ø	nd	nd	nd
10 m a jusante	nd	Nd	nd	nd	nd	nd
100 m a jusante	nd	Nd	nd	nd	nd	nd

Ø valor entre o limite de detecção e o limite de quantificação.

A análise do risco potencial de contaminação por pesticidas em águas superficiais e subterrâneas na Região do Vale do Ribeira, discutida e apresentada por Marques [8], mostrou que dos pesticidas estudados o carbofurano, por ter elevada meia-vida em água ($DT_{50} = 121$ em pH 7), apresentou uma grande probabilidade de contaminação da água superficial. Nesses estudos foram consideradas as propriedades físico-químicas dos princípios ativos dos agrotóxicos usados na região da Bacia do Rio Ribeira para analisar o risco dos agrotóxicos usados na região em atingirem águas subterrâneas. Alguns dos princípios ativos podem ser classificados como compostos que apresentam maior probabilidade de atingir as águas subterrâneas, pois tem elevada solubilidade em água, baixa adsorção à matéria orgânica do solo e meia-vida no solo relativamente alta.

Alguns compostos dentre eles aldicarbe, carbofurano, atrazina e simazina foram classificados como possíveis contaminantes de águas subterrâneas, segundo suas características físico-químicas. Sendo que a atrazina, simazina e carbofurano já foram detectados em águas subterrâneas, segundo a literatura consultada [3]-[4]-[8]-[11].

Para a avaliação de risco de contaminação da água superficial, os agrotóxicos foram divididos entre os que podem ser transportados dissolvidos em água e aqueles que são transportados associados ao sedimento em suspensão e dentre aqueles com alto potencial de transporte associado ao sedimento estão: atrazina, simazina e trifluralina. Entre os agrotóxicos que apresentaram maior capacidade de mobilidade dispersos em água encontraram-se: aldicarbe e carbofurano sendo que estes também são contaminantes em

potencial de água subterrâneas [8]. Fatores como o alto índice pluviométrico (1758 mm por ano), os aquíferos não confinados e, no Médio e Baixo Ribeira, a predominância solos com textura predominantemente arenosa com boa permeabilidade da água, podem contribuir para a contaminação dos agrotóxicos estudados na região.

Segundo Marques [8], dos agrotóxicos estudados e mais utilizados na região, o carbofurano é o composto com maior potencial de contaminação de água superficial e sua presença foi confirmada na região.

Estes dados anteriores nos levaram à necessidade de investigar a presença destes compostos também na parte sólida das amostras. Foi feito um estudo para verificar a presença dos compostos traços de pesticidas nos resíduos do filtrado das amostras coletadas, por meio de lixiviação com acetoneitrila, desta parte sólida retida no filtro. Esta solução foi então filtrada em membranas de $0,45\mu\text{m}$, seca cuidadosamente em N_2 e retomada em solução de $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}$ 50% (v/v).

Nos resultados desta avaliação preliminar dos resíduos sólidos das filtrações da água de descarte e do ponto 10 metros a jusante, que podem ser observados nas Tabelas IV e V, foi observada a presença de aldicarbe em todas as amostras, simazina em duas (ambas em São Lourenço), carbofurano apenas no ponto do descarte da ETA de Jucituba e atrazina em ambos os pontos de descarte. Nas soluções filtradas foi identificado o aldicarbe no descarte de São Lourenço. Nas demais amostras filtradas não foram identificados estes compostos.

Os resultados obtidos foram avaliados juntamente com outros pesquisadores do projeto a fim de se obter a contribuição dos compostos orgânicos pesticidas presentes na água de descarte para o impacto da região.

TABELA IV

RESULTADOS OBTIDOS PARA RESÍDUOS DE FILTRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SÃO LOURENÇO DA SERRA

Pontos de coleta (relativo ao descarte)	Concentração dos Pesticidas ($\mu\text{g/L}$)					
	aldicarbe	simazina	carbofurano	carbaril	atrazina	trifluralina
saída	Ø	Ø	nd	nd	Ø	nd
10 m a jusante	Ø	Ø	nd	Ø	nd	nd

Ø valor entre o limite de detecção e o limite de quantificação.

TABELA V

RESULTADOS OBTIDOS PARA RESÍDUOS DE FILTRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE JUQUITIBA

Pontos de coleta (relativo ao descarte)	Concentração dos Pesticidas ($\mu\text{g/L}$)					
	aldicarbe	simazina	carbofurano	carbaril	atrazina	trifluralina
saída	Ø	nd	Ø	nd	Ø	nd
10 m a jusante	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Ø valor entre o limite de detecção e o limite de quantificação.

CONCLUSÕES

A composição da água está diretamente relacionada com as características do ecossistema adjacente, onde devem ser considerados fatores como as características geológicas da região e o uso e ocupação do solo, principalmente o tipo de atividade humana desenvolvida. Na região do Ribeira de Iguape, a agricultura é um dos principais fatores impactantes, mesmo sendo esta uma área considerada ambientalmente preservada. E é por este motivo que a avaliação ambiental da bacia é um importante instrumento não só para a avaliação da qualidade da água como também para preservação e recuperação deste ecossistema.

A eficiência dos processos de tratamento aplicados nas ETA's da Unidade de Negócio do Vale do Ribeira da SABESP é visível, porém os materiais sedimentados, após ficarem retidos em tanques são novamente lançados no ambiente próximos ao tratamento, podendo alterar consideravelmente o corpo receptor.

Torna-se necessária a realização de estudos cada vez mais aprofundados, a fim de equacionar todos os problemas, tornando assim o gerenciamento sustentável.

Embora, as concentrações observadas dos resíduos de agrotóxicos sejam concentrações baixas, os resultados mostram indícios de contaminação e do impacto da agricultura nos corpos d'água da bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape.

Mesmo não tendo sido quantificados, devido ao fato de estarem abaixo do limite de quantificação, avaliando os resultados obtidos para esta avaliação preliminar dos resíduos da filtração das amostras de água, verificou-se a presença de alguns destes compostos. Indicando a necessidade de se fazer um estudo mais aprofundado para que se tenha uma idéia do real potencial de risco destes despejos na Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro à SABESP - Unidade de Negócios Vale do Ribeira e litoral Sul pelo apoio logístico e ao IPEN – CNEN/SP pela viabilização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Guia de coleta de amostra**. 1985.
- [2] CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Qualidade da águas Interiores do Estado de São Paulo**, 2004.
- [3] DEAN, J.R.; WADE, G.; BARNADAS, I. Determination of triazine herbicides in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, v.733, p.295-355. 1996.
- [4] HERNÁNDEZ, F.; SANCHO, J.V.; POZO, O.; LARA, A.; PITARCH, E. Rapid direct determination of pesticides and metabolites in environmental water samples at sub-ug/l level by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 939, p. 1-11. 2001.
- [5] LEBRE, D.T. **Desenvolvimento de metodologia para a determinação de herbicidas e inseticidas em águas superficiais utilizando extração líquido-líquido e cromatografia líquida de alta eficiência**. Dissertação de Mestrado – IPEN/USP, 2000.
- [6] KATSUÓKA, L. **Avaliação do impacto da atividade agropecuária da qualidade da água em áreas de captação superficial nas bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo**. Tese de Doutorado-IPEN/ USP, 2001.
- [7] MARQUES, M.N.; COTRIM, M.E.B.; BELTRAME FILHO, O.; LEBRE, D.T.; PINTO, O.E.; HIROI, J.; PIRES, M.A.F. **Avaliação de carbofuran e carbaril em água bruta e tratada na Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape, São Paulo**. In: XV ENCONTRO TÉCNICO “SANEAMENTO, DIREITO COM DEVERES” AESABESP. São Paulo, SP – 30,31 de ago. e 01 de set. 2004. Anais do XV Encontro Técnico AESABESP em CD-ROM.
- [8] MARQUES, M.N. **Avaliação do impacto de agrotóxicos em áreas de proteção ambiental, pertencentes à Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. Uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade**. Tese de Doutorado-IPEN/ USP, 2005.
- [9] PIRES, M. A F. et al. Qualidade da água para consumo Humano: uma oportunidade de avaliação da concepção e aplicabilidade da nova legislação – Portaria 1469/MS/00. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, vol 3, fascículo 2, novembro, p 127-138, 2001.
- [10] PIRES, M. A F. Análise crítica da legislação sobre potabilidade das águas destinadas ao abastecimento público. **Relatório Técnico final FAPESP PP Projeto nº 00.02024-4**. 30/06/2004.
- [11] QUINTANA, J.; MARTI, I.; VENTURA, F. Monitoring of pesticides in drinking water and related in NE Spain with a multiresidue SPE-GC-MS method including an estimation of the uncertainty of analytical results. *Journal of Chromatography A*, v. 938, p. 3-13. 2000.
- [12] STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER – 19TH EDITION New York, NY, 1997. **Carbamate pesticide (6610) HPLC Method**. P.6-109 a 6-114.
- [13] VALE DO RIBEIRA. Disponível em: <www.valedoribeira.com.br>. Acessado em 05 dez. 2005.