



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

TAÍSA PEREIRA WELTER

**DETERMINAÇÃO MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS DE POÇOS
DE CAPTAÇÃO UTILIZADOS PARA O CONSUMO HUMANO NA ZONA RURAL DE
CERRO LARGO (RS)**

CERRO LARGO-RS

2018

TAÍSA PEREIRA WELTER

**DETERMINAÇÃO MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS DE POÇOS
DE CAPTAÇÃO UTILIZADOS PARA O CONSUMO HUMANO NA ZONA RURAL DE
CERRO LARGO (RS)**

Trabalho de Conclusão de curso de graduação apresentado como
requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia
Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul.
Orientador: Prof^ª. Dra. Alcione Aparecida de Almeida Alves

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Liziara da Costa Cabrera

CERRO LARGO – RS

2018

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Welter, Taísa Pereira

DETERMINAÇÃO MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS DE POÇOS DE CAPTAÇÃO UTILIZADOS PARA O CONSUMO HUMANO NA ZONA RURAL DE CERRO LARGO (RS) / Taísa Pereira Welter.

-- 2018.

74 f.:il.

Orientador: Doutora em Engenharia Ambiental. Alcione Aparecida de Almeida Alves.

Co-orientador: Doutora em Química. Liziara da Costa Cabrera.

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

1. Trabalho de Conclusão de Curso. 2. Análise e Determinação de Agrotóxicos. I. Alves, Alcione Aparecida de Almeida, orient. II. Cabrera, Liziara da Costa, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul.

IV. Título.

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

TAÍSA PEREIRA WELTER

DETERMINAÇÃO MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS DE
POÇOS DE CAPTAÇÃO UTILIZADOS PARA O CONSUMO HUMANO NA
ZONA RURAL DE CERRO LARGO (RS)

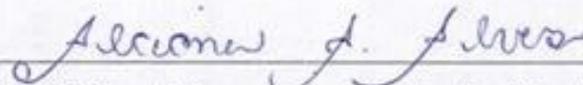
Trabalho de Conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para
obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade
Federal da Fronteira Sul – *campus* Cerro Largo - RS.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Alcione Aparecida de Almeida Alves

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Liziara da Costa Cabrera

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em:
12/12/2018

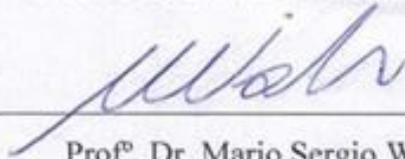
BANCA EXAMINADORA



Prof^ª Dra. Alcione Aparecida de Almeida Alves



Prof^ª. Dra. Liziara da Costa Cabrera



Prof^º. Dr. Mario Sergio Wolski

Dedico À minha família.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pela compreensão, incentivo, experiência e esforços sem medidas, demonstrados de maneira constante, que foram fundamentais para a conclusão de mais uma etapa da vida.

Ao meu irmão, por toda e qualquer forma de estímulo demonstrada ao longo da graduação.

Ào meu namorado, colega e amigo, pela paciência, carinho, amor e troca de saberes no decorrer do curso, auxiliando nos momentos de dificuldades e compartilhando momentos de felicidade.

A professora e orientadora, pela confiança na elaboração deste trabalho e também pelas horas dedicadas à transmissão de conhecimento e troca de experiências.

A todos os demais colegas da Engenharia Ambiental e Sanitária, pelo companheirismo, risadas e tristezas superadas.

À voluntária do projeto pelo auxílio prestado junto à realização dos experimentos em laboratório.

Aos demais professores do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, fundamentais para a minha formação tanto profissional quanto humana.

À Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Cerro Largo, o corpo docente, técnicos administrativos e de laboratórios, à direção e demais terceirizados pela solicitude e competência, oportunizando o êxito nesta caminhada.

RESUMO

Hoje em dia, diversos pesquisadores vêm alertando sobre os problemas causados pelo uso de agrotóxicos no Brasil e no mundo. No entanto, cada vez mais estes compostos são utilizados para o controle da integridade das plantações, sendo assim o objetivo do trabalho é avaliar a presença de agrotóxico por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em poços de abastecimento de água rural, no município de Cerro Largo no Estado do Rio Grande do Sul. Foram analisadas amostras de água de doze poços artesianos que são utilizados para o abastecimento público, e avaliada a qualidade da água em relação aos parâmetros físico-químicos: absorvância (λ - 254 nm), condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$), cor aparente (uH), oxigênio dissolvido (mg L^{-1}), pH, sólidos sedimentáveis (mg L^{-1}), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e turbidez (uT), realizado a comparação entre os resultados obtidos e os valores estabelecidos na Portaria de Consolidação (PRC) N^o 5/2017 do Ministério da Saúde (MS). Foram realizadas quatro coletas, um em cada estação do ano, analisou-se os parâmetros físico-químicos seguido de análise em dois poços de detecção e quantificação da presença dos agrotóxicos. Para tanto foram monitorados 18 agrotóxicos: Atrazina, Azoxistrobina, Ciproconazol, Clomazona, Difenconazol, Epoxiconazol, Fipronil, Imazepir, Malationa, Metsulfuron- metilico, Penoxsulam, Piraclostrobina, Pirimicarbe, Profenofos, Propanil, Propiconazol, Simazina e Tiabendazol em amostra de águas, por meio de (CLAF-EM). Com concentrações que variaram de 0,013 a 8,864 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em relação aos agrotóxicos identificou-se a presença no poço 1 de Azoxistrobina (0,030 $\mu\text{g L}^{-1}$), Fipronil (0,211 $\mu\text{g L}^{-1}$), Metsulfurin-metilico (0,374 $\mu\text{g L}^{-1}$), Penoxsulam (1,729 $\mu\text{g L}^{-1}$), Profenofos (1,958 $\mu\text{g L}^{-1}$), Propanil (8,864 $\mu\text{g L}^{-1}$) referente a estação do verão, Atrazina (0,040 $\mu\text{g L}^{-1}$), Azoxistrobina (0,396 $\mu\text{g L}^{-1}$), Penoxsulam (0,648 $\mu\text{g L}^{-1}$), Propanil (0,881 $\mu\text{g L}^{-1}$) referente a estação do outono, Metsulfuron-metilico (0,557 $\mu\text{g L}^{-1}$), Propanil (1,602 $\mu\text{g L}^{-1}$) referente a estação do inverno, Atrazina (0,050 $\mu\text{g L}^{-1}$), Azoxistrona (0,170 $\mu\text{g L}^{-1}$), Fipronil (0,085 $\mu\text{g L}^{-1}$), Penoxsulam (0,866 $\mu\text{g L}^{-1}$), Propanil (0,679 $\mu\text{g L}^{-1}$) referente a estação da primavera. No poço 2 Ciproconazol (0,110 $\mu\text{g L}^{-1}$), Epoxiconazol (0,006 $\mu\text{g L}^{-1}$), Malationa (0,649 $\mu\text{g L}^{-1}$), Penoxsulam (0,374 $\mu\text{g L}^{-1}$), Piraclostrobina (0,157 $\mu\text{g L}^{-1}$) referente a estação do verão, Atrazina (0,031 $\mu\text{g L}^{-1}$), Azoxistrobina (0,143 $\mu\text{g L}^{-1}$), Fipronil (0,085 $\mu\text{g L}^{-1}$), Metsulfuron-metilico (0,150 $\mu\text{g L}^{-1}$), Penoxsulam (0,063 $\mu\text{g L}^{-1}$), referente a estação do outono, Atrazina (0,015 $\mu\text{g L}^{-1}$), Azoxistrobina (0,068 $\mu\text{g L}^{-1}$), Fipronil (0,085 $\mu\text{g L}^{-1}$), Imazepir (0,027 $\mu\text{g L}^{-1}$), Penoxsulam (0,063 $\mu\text{g L}^{-1}$) referente a estação do inverno, Azoxistrona (0,170 $\mu\text{g L}^{-1}$), Difenconazol (0,029 $\mu\text{g L}^{-1}$), Fipronil (0,085 $\mu\text{g L}^{-1}$), Penoxsulam (1,231 $\mu\text{g L}^{-1}$). A avaliação da contaminação por agrotóxicos nos poços de abastecimentos escolhidos é um trabalho pioneiro, visto que não há na região dados de monitoramentos disponíveis até o presente momento. Embora presentes nenhum dos agrotóxicos apresentou concentração acima do limite máximo estabelecido na PRC N^o 5/2017 do MS.

Palavras chave: Potabilização de água. Detecção e quantificação de agrotóxicos. Validação de método cromatográfico.

ABSTRACT

Nowadays, several researchers have been warning about the problems caused by the use of agrochemicals in Brazil and worldwide. However, the usage of these compounds are increasing in order to control the integrity of plantations. In this context, the objective of this work is to evaluate the presence of pesticides by liquid chromatography coupled to mass spectrometry in rural water supply wells in Cerro Largo state of Rio Grande do Sul. Samples from twelve artesian wells were analyzed and the water quality was evaluated by considering the following physical-chemical parameters: absorbance (λ - 254 nm), electrical conductivity (mg L^{-1}), apparent color (uH), dissolved oxygen (mg L^{-1}), pH, sedimentable solids (mg L^{-1}), temperature ($^{\circ}\text{C}$) and turbidity (uT). The results obtained were compared to a regulatory system, Portaria da Consolidação (PRC) N^o 5/2017 in Ministry of Health (MS). Four collections were carried out, one in each season of the year, the physical-chemical parameters were analyzed followed by analysis in two detection wells and quantification of the presence of pesticides. The agrochemicals monitored in water samples using CLAF-EM were: Atrazine, Azoxystrobin, Cyproconazole, Clomazone, Diphenconazole, Epoxiconazole, Fipronil, Imazapyr, Malathion, Metsulfuron-methyl, Penoxsulam, Pyraclostrobin, Pirimicarb, Profenofos, Propanil, Propiconazole, Simazine and Tiabendazole. Concentrations varied between 0.013 to $8.864 \mu\text{g L}^{-1}$. The agrochemicals detected in well 1 in summer season were: Azoxystrobin ($0.030 \mu\text{g L}^{-1}$), Fipronil ($0.211 \mu\text{g L}^{-1}$), Metsulfuron-methyl ($0.374 \mu\text{g L}^{-1}$), Penoxsulam ($1.729 \mu\text{g L}^{-1}$), Profenofos ($1.958 \mu\text{g L}^{-1}$) and Propanil ($8.864 \mu\text{g L}^{-1}$); in fall season: Atrazine ($0.040 \mu\text{g L}^{-1}$), Azoxystrobin ($0.396 \mu\text{g L}^{-1}$), Penoxsulam ($0.648 \mu\text{g L}^{-1}$) and Propanil ($0.881 \mu\text{g L}^{-1}$); in winter season: Metsulfuron-methyl ($0.557 \mu\text{g L}^{-1}$) and Propanil ($1.602 \mu\text{g L}^{-1}$); and in spring season: Atrazine ($0.050 \mu\text{g L}^{-1}$), Azoxystrobin ($0.170 \mu\text{g L}^{-1}$), Fipronil ($0.085 \mu\text{g L}^{-1}$), Penoxsulam ($0.866 \mu\text{g L}^{-1}$) and Propanil ($0.679 \mu\text{g L}^{-1}$). The substances found in well 2 during summer were: Cyproconazole ($0.110 \mu\text{g L}^{-1}$), Epoxiconazole ($0.006 \mu\text{g L}^{-1}$), Malathion ($0.649 \mu\text{g L}^{-1}$), Penoxsulam ($0.374 \mu\text{g L}^{-1}$) and Pyraclostrobin ($0.157 \mu\text{g L}^{-1}$); in fall season: Atrazine ($0.031 \mu\text{g L}^{-1}$), Azoxystrobin ($0.143 \mu\text{g L}^{-1}$), Fipronil ($0.085 \mu\text{g L}^{-1}$), Metsulfuron-methyl ($0.150 \mu\text{g L}^{-1}$) and Penoxsulam ($0.063 \mu\text{g L}^{-1}$); in winter: Atrazine ($0.015 \mu\text{g L}^{-1}$), Azoxystrobin ($0.068 \mu\text{g L}^{-1}$), Fipronil ($0.085 \mu\text{g L}^{-1}$), Imazapyr ($0.027 \mu\text{g L}^{-1}$) and Penoxsulam ($0.063 \mu\text{g L}^{-1}$); and in spring: Azoxystrobin ($0.170 \mu\text{g L}^{-1}$), Diphenconazole ($0.029 \mu\text{g L}^{-1}$), Fipronil ($0.085 \mu\text{g L}^{-1}$) and Penoxsulam ($1.231 \mu\text{g L}^{-1}$). Even though detected, the quantities of agrochemicals did not surpassed the regulatory system established in PRC N^o 5/2017.

Keywords: Water potability. Agrochemicals detection and quantification. Chromatographic method validation.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização dos poços	31
Figura 2 - Extrator em Fase Sólida (EFS).....	35
Figura 3 - Cromatógrafo Líquido Shimadzu LC-MS 2020 (HPLC).....	35
Figura 4 – Valores de cor aparente na água de consumo humano.....	43
Figura 5 - Dados obtidos para a Turbidez.....	44
Figura 6 - Valores de Condutividade Elétrica na água de consumo humano	45
Figura 7 - Valores de temperatura na água de consumo humano	46
Figura 8 - Valores de pH na água de consumo humano.	48
Figura 9 - Valores de Oxigênio Dissolvido na água de consumo humano.....	49
Figura 10 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade do Encantado.....	50
Figura 11 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Linha Primeira.	51
Figura 12 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Linha Marreca	51
Figura 13 – Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Poço Preto.....	52
Figura 14 - Poço de captação de água subterrânea localizado no Parque de Exposições.....	52
Figura 15 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Ressaca da Trêmonia.....	53
Figura 16 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Santa Bárbara	53
Figura 17 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Santa Cruz	54
Figura 18 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Santa Fé.....	54
Figura 19 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Taquarussu. ...	55
Figura 20 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Trêmonia	55
Figura 21 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Vila São Jorge.	56

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação e efeitos e/ou sintomas agudos e crônicos dos agrotóxicos.....	21
Tabela 2 – Parâmetros físicos analisados.....	33
Tabela 3 - Características gerais dos compostos analisados.....	37
Tabela 4 – Valores de absorvância (λ - 254 nm) na água de consumo humano.....	42
Tabela 5 - Valores de sólidos sedimentáveis na água de consumo humano.....	47
Tabela 6 - Validação do Método.....	58
Tabela 7 - Concentrações de agrotóxicos nas amostras de água coletadas no poço 1.....	61
Tabela 8 - Concentrações de agrotóxicos nas amostras de água coletadas no poço 2.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CLAF/EM - Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massa
CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
ECC - Comunidade Econômica Européia
EM - Espectrômetro de massas
EFS - Extração em Fase Sólida
ESI - Ionização por Electrospray
EUA - Estados Unidos
FAO - *Food and Agriculture Organization*
FPT C - *Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water*
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IDT - Ingestão Diária Tolerável
inpEV - Instituto Nacional de Embalagens Vazias
LOQ - Limite de Quantificação
GUS - *Groundwater Ubiquity Score*
N.E. - Não Estabelecido
NPDWR - *National Primary Drinking Water Regulation*
NSDWR - *National Secondary Drinking Water Regulation*
MAC - *Maximum Acceptable Concentration*
MCLG - *Maximum Contaminant Level Goal*
MS - Ministério da Saúde
OMS - Organização Mundial da Saúde
OD - Oxigênio Dissolvido
OMS - Organização Mundial da Saúde
pH - Potencial Hidrogeniônico
SES - Secretaria Estadual de Saúde
USEP - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UFFS - Universidade Federal da Fronteira Sul
VMP - Valores Máximos Permitidos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Objetivo Geral	16
1.1.2 Objetivos Específicos	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1 HISTÓRICO DO AGROTÓXICO DA FABRICAÇÃO E CONSUMO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL E NO MUNDO.....	17
2.2 CONTAMINAÇÃO DA BIOTA POR AGROTÓXICOS.....	18
2.2.1 A presença de agrotóxicos na água de consumo humano	20
2.2.2 Efeitos deletérios dos agrotóxicos para a saúde humana.....	21
2.2.3 Legislação nacional de delimitação de concentrações de agrotóxicos em águas de consumo humano.....	22
2.2.4 Legislação internacional de delimitação de concentrações de agrotóxicos em águas de consumo humano.	26
2.2.5 Técnica de cromatografia líquida para a detecção de agrotóxicos em matriz aquosa.....	29
2.1.6 Validação de métodos cromatográficos.....	29
3. METODOLOGIA	29
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	30
3.2 LOCAIS DE AMOSTRAGEM E COLETA.....	30
3.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICOS E EQUIPAMENTOS	32
3.4 PREPARO DE AMOSTRA E DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA	34
3.4.1 Preparo da amostra	34
3.4.2 Método cromatográfico	34
3.4.4 Agrotóxicos.....	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	41
4.1.1 Absorvância UV ($\lambda - 254$ nm).....	41
4.1.2 Cor aparente	42
4.1.3 Turbidez.....	43
4.1.4 Condutividade Elétrica.....	44
4.1.5 Temperatura da água.....	46
4.1.6 Sólidos sedimentáveis.....	47

4.1.7 pH	48
4.1.8 Oxigênio Dissolvido (OD)	49
4.2 CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE CAPTAÇÃO DA ÁGUA.....	49
4.3 DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS.....	56
4.3.1 Validação do método	57
4.3.2 Determinação dos agrotóxicos nas amostras de água.....	61
5 CONCLUSÃO.....	64
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Para Veiga (2007), a preocupação com a presença de agrotóxicos nos alimentos é tão antiga quanto à introdução destes produtos químicos no controle de pragas e doenças que afetam a produção agrícola.

Segundo Pinotti e Santos (2013), a agricultura é baseada na origem orgânica, que vem antes dos anos 1500 tendo uma visão de mundo dominante na Europa, bem como no restante do mundo. A estrutura científica dessa visão foi devido à autoridade da igreja e Aristóteles. Este olhar orgânico mudou radicalmente nos séculos XVI e XVII, uma vez que sofreu uma ruptura epistemológica que foi substituída pela noção do mundo da máquina com mudanças revolucionárias causadas pelas ideias científicas.

Sendo assim, o planeta atingiu um bilhão de pessoas durante o ano 1798. Nesta época, o crescimento da população mundial estava em progressão geométrica, enquanto o crescimento de alimentos aumentou aritmeticamente, causando há muito tempo uma dívida negativa em alimentos, determinando a fome (RIBAS; MATSUMURA, 2009).

O problema da fome está relacionada com a perda de alimentos que compromete o desempenho da economia global, ao considerar o desperdício de energia humana e de recursos naturais envolvidos em sua produção – circunstâncias essas que contribuem para a manutenção da pobreza. Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), essas perdas acontecem ao longo de toda a cadeia de produção alimentar, sendo que 28 % delas ocorrem por desperdício do próprio consumidor; outros 28 %, no sistema de produção; 17 %, na comercialização e distribuição; 22 %, durante o manuseio e armazenamento; e 5 % decorrentes do processamento insatisfatório dos alimentos.

Há também que se levar em conta que, os alimentos considerados impróprios para a comercialização contêm importantes valores nutricionais e podem ser utilizados para o consumo humano. Por outro lado, impõe-nos a incômoda reflexão ao questionar até que ponto se deve responsabilizar exclusivamente o poder público pela má gestão da riqueza pública e qual a real dimensão da falta de empenho do cidadão comum em contribuir para a solução de problemas que afetam toda a comunidade da qual ele próprio faz parte, como é o caso da privação de alimentos para um enorme contingente de pessoas que vive nas cercanias daqueles que descartam alimentos no lixo (ROSANELI et al., 2015).

Contudo, ocorreu entre os anos de 1940 a 1970 a Revolução Verde¹, com a mecanização rural, irrigação e uso de fertilizantes e agrotóxicos, bem como a seleção de sementes mais produtivas, crescendo três vezes mais a produção de grãos em países desenvolvidos. Novas invenções e tecnologias, muitas delas baseadas no uso extensivo de agentes químicos, foram disponibilizadas aos agricultores ampliando a produtividade através do controle de doenças e proteção contra insetos e outras pragas (RIBAS E MATSUMUR, 2009). Desta forma, ao buscar aumentar a produção de alimentos, o desenvolvimento dos agrotóxicos foi impulsionado pelo anseio do homem em melhorar sua condição de vida (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

Os agrotóxicos, além de serem úteis na produção agrícola, são poluidores potenciais tanto das águas superficiais como das subterrâneas, principalmente quando utilizados de forma inadequada. É importante ressaltar que, em alguns casos, menos de 0,1 % da quantidade de agrotóxicos aplicados alcançam o alvo, enquanto que o restante (99,9 %) tem potencial para se mover para outros compartimentos ambientais, como as águas superficiais e subterrâneas (RIBEIRO et al., 2007).

A Portaria de Consolidação N° 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde (MS) regulamenta a potabilidade das águas brasileiras e estabelece a legislação para 27 agrotóxicos em águas para consumo, aplicando para cada um deles um Valores Máximos Permitidos (VMP) específico.

Porém, a quantidade de compostos legislados mais que dobrou em comparação à primeira Portaria n° 518/2004 do MS, o que representa um avanço em relação à legislação de agrotóxicos nas águas para consumo. Apesar disso, 434 ingredientes ativos estão registrados para uso no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e são regulamentados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o que representa a existência de 407 compostos que não possuem legislação estabelecida para sua presença em água (VIEIRA et al., 2017).

Registrados no Brasil atualmente existem 366 ingredientes ativos para uso agrícola, que formulam 1.458 produtos (LONDRES, 2011). O Brasil, segundo dados da

¹ Revolução Verde: Foi as inovações tecnológicas na agricultura para a obtenção de maior produtividade através do desenvolvimento de pesquisas em sementes, fertilização do solo, utilização de agrotóxicos e mecanização no campo que aumentassem a produtividade (RIBAS;MATSUMUR, 2009).

Agência Nacional de Vigilância Sanitária, está entre os maiores consumidores de agrotóxicos no mundo, sendo o primeiro no âmbito da América Latina.

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

Portanto, em virtude dos seus efeitos potencialmente adversos para a saúde humana, a detecção de agrotóxicos da água de abastecimento público tornam-se primordiais, pois o contato direto com solos, plantas ou mananciais hídricos superficiais contaminados pode ser evitado, diferentemente da ingestão da água, que é a fonte vital de sobrevivência da população humana (ALVES et al., 2018).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a potabilidade da água, bem como a presença de agrotóxicos em águas subterrâneas.

1.1.2 Objetivos Específicos

Analisar se os parâmetros pH, Cor Aparente (uC), Condutividade Elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$), Turbidez (uT), Sólidos Sedimentáveis (mg L^{-1}), Oxigênio Dissolvido (mg L^{-1}), Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Absorvância (nm) se encontram em conformidade com o descrito na Portaria de Consolidação N^o 5/2017 do MS.

Analisar, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, os agrotóxicos: Atrazina, Azostrobina, Ciproconazol, Clomazona, Difenconazol, Epoxiconazol, Fipronil, Imazetapir, Malationa, Metsulfurom-metilico, Penoxsulam, Piraclostrobina, Pirimicarbe, Profenofós, Propanil, Propiconazol, Simazina, Tiabendazol em dois poços localizados em área rural no município de Cerro Largo/RS.

Identificar a interferência da qualidade física da camada superficial em relação à qualidade da água de consumo humano, considerando a estrutura de isolamento dos poços; a presença de animais que propiciariam o contato com a água; a presença de atividade agrícola junto ao poço de captação; a existência de etapa de desinfecção da água; a qualidade das tubulações e os tipos de tubulação; a periodicidade de manutenção dos poços e a sua localização.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 HISTÓRICO DO AGROTÓXICO DA FABRICAÇÃO E CONSUMO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL E NO MUNDO

De acordo com Ribas e Matsumura (2009), durante as décadas de 1960 e 1970, no Brasil e no mundo começou a ser intensificado o uso dos agrotóxicos, com a chamada revolução verde. A revolução verde foi um processo de mudança da política agrícola no país implementado a partir da segunda guerra mundial.

Assim, em 2007, seis empresas concentravam 8 % das vendas mundiais desses produtos. Segundo o Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul, o Rio Grande do Sul é o terceiro maior produtor de soja em grão do Brasil. De acordo com a *Food and Agriculture Organization* (FAO), o continente americano é responsável por cerca de 88 % de toda soja produzida no mundo - uma das principais *commodities* negociada nos mercados internacionais. Entre os países, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja e produz aproximadamente 28 % do total produzido no mundo. É superado somente pelos Estados Unidos que produz 35 % deste total.

O Brasil, em 2008, ultrapassou os Estados Unidos da América (LONDRES, 2011). Outra constatação refere-se à existência de uma concentração do mercado de agrotóxicos em determinadas categorias de produtos.

Em abril de 2012, foram divulgados durante o 2º Seminário sobre Mercado de Agrotóxicos e Regulação, realizado em Brasília, segundo os dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária e do Observatório da Indústria dos Agrotóxicos da Universidade Federal do Paraná, que enquanto nos últimos dez anos o mercado mundial de agrotóxicos cresceu 93 %, o mercado brasileiro cresceu 190 %.

Os herbicidas, representam 45 % do total de agrotóxicos comercializados. Os fungicidas responderam por 14 % do mercado nacional, os inseticidas 12 % e as demais categorias de agrotóxicos por 29 % (ANVISA; UFPR, 2012).

De acordo Félix, Navickiene e Dorea (2007), a persistência destes compostos é expressa como o tempo de meia-vida no solo (DT_{50}), sendo este, necessário para que metade da concentração total seja degradada, independentemente da sua concentração inicial no solo. A degradabilidade do composto é muito variável, podendo ser de dias, meses ou anos. Outro fato que deve ser ressaltado é que os valores de meia-vida são extremamente importantes, para o entendimento do impacto ambiental causado por agrotóxico. Os poluentes cuja meia vida no solo é relativamente alta e o coeficiente de sorção no solo é relativamente baixo, ou ainda se possuem alta solubilidade em água, são classificados como poluentes lixiviantes por causa do valor do índice de *Groundwater Ubiquity Score* (GUS) (Gustafson, 1989).

Sendo assim, esses agrotóxicos são substâncias reduzidas artificialmente e utilizadas para combater pragas, doenças e plantas daninhas, visando garantir elevada produção agrícola e redução das perdas pós-colheita. Esses compostos vêm sendo utilizados extensamente em todo o mundo e revelam um tipo de poluição global (SOARES, 2011).

2.2 CONTAMINAÇÃO DA BIOTA POR AGROTÓXICOS

O Atlas de Saneamento e Saúde do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) de 2011, após um estudo, verificou que as captações de água de superfície destinada ao abastecimento humano, mesmo que cercadas de cuidados com a qualidade do manancial, estão sujeitas a fatores que comprometem a qualidade das águas captadas, tais como: lançamento de esgoto sanitário, despejos de resíduos industriais, destinação inadequada de lixo, atividade mineradora e presença de resíduos de agrotóxicos. A maioria dos municípios declara a ausência de fontes de poluição ou contaminação na captação de água. Considerando os que declararam poluição ou contaminação, juntos, o esgoto sanitário, os resíduos de agrotóxicos e a destinação inadequada do lixo foram relatados como responsáveis por 72 % das incidências de poluição na captação em mananciais superficiais, 54 % em poços profundos e 60 % em poços rasos.

Para Komatzu e Vaz (2004), a presença e a persistência dos agrotóxicos no meio ambiente variam em função de diversos condicionantes. Eles podem ser encontrados em

diferentes compartimentos ambientais por tempos variados. No ar, são originários de procedimentos de aplicação na pulverização em forma de aerossóis. No solo, são decorrentes do derramamento ou do descarte inadequado, que por percolação podem atingir o lençol freático, e por carreamento das águas podem atingir as águas superficiais.

Os agrotóxicos podem também se infiltrar no solo, atingindo as águas subterrâneas e ser encontrados em poços utilizados para abastecimento de água para uso doméstico ou para dessedentação de animais. A importância relativa dessas duas formas de transporte depende, em grande parte, do tipo de solo e do relevo da região (FLORES et al., 2004).

Comumente, os principais tipos de interação entre agrotóxicos e meio ambiente se dão por adsorção, absorção, retenção, biodegradação, degradação físico-química, dissolução, precipitação, lixiviação, escoamento superficial, volatilização e sorção (KOMATZU; VAZ, 2004).

Assim temos, por exemplo, as perdas por volatilização, que representam o resultado global de todos os processos físico-químicos pelo qual um composto é transferido da solução do solo e/ou da superfície das plantas para a atmosfera. Uma vez na atmosfera, o agrotóxico poderá ser transportado a grandes distâncias, e ser novamente depositado à superfície por meio do vento (deposição seca) e/ou por deposição úmida (chuva, orvalho, neve e neblina) (GAVRILESCU, 2005), podendo esse agrotóxico, na fase de vapor, contaminar o ambiente e atingir organismos não alvo. No meio ambiente, os agrotóxicos podem afetar e contaminar a biota, a qualidade da água e do ar, a produtividade e a qualidade final dos alimentos de origem animal e vegetal, podendo torná-los impróprios para o consumo (SCHREIBER et al., 2013).

As propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, bem como a quantidade e a frequência de uso, métodos de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente e as condições meteorológicas determinarão qual será o destino dos agrotóxicos no ambiente. Essas condições variam de acordo como produto e com os fatores relacionados à sua aplicação, por isso não podemos prever um modelo para o comportamento destes agrotóxicos nem sua interação com o ambiente. Entretanto, alguns processos são conhecidos e descritos para diferentes produtos, tais como retenção, transformação e transporte. Esses processos podem prever como o produto se comportará interagindo com as partículas do solo e com outros componentes, com sua velocidade de evaporação, solubilidade em água e bioacumulação (RIBAS; MATSUMURA, 2009).

2.2.1 A presença de agrotóxicos na água de consumo humano

Em 2001 a União Européia elegeu 33 compostos orgânicos como prioritários no controle de poluição das águas, sendo 16 agrotóxicos. Desde então, vários projetos estão sendo desenvolvidos com o propósito de buscar alternativas para o atendimento aos padrões de qualidade de água de consumo humanos, pois para esses compostos os limites aceitáveis estão cada vez mais restritivos (EUROPEAN UNION, 2001).

Segundo Soares (2011), agrotóxicos utilizados em áreas agrícolas portuguesas têm sido detectados em águas superficiais e subterrâneas. Em águas superficiais coletadas em bacias hidrográficas (Rio Tejo), no período de 1983 a 1999, inseticidas e herbicidas foram detectados. Os autores constataram a concentração máxima de Atrazina ($0,63 \mu\text{g L}^{-1}$), Chlorfenvinphos ($31,6 \mu\text{g L}^{-1}$), Endossulfam ($0,18 \mu\text{g L}^{-1}$), Endossulfan- β ($0,18 \mu\text{g L}^{-1}$), Lindano ($0,24 \mu\text{g L}^{-1}$), Molinato ($0,48 \mu\text{g L}^{-1}$), e Simazina ($0,3 \mu\text{g L}^{-1}$), alcançando respectivamente, os valores máximos. Nas águas subterrâneas, coletadas de sete poços situados em áreas agrícolas no período de 1991 a 1998, os herbicidas detectados e suas concentrações máximas, em $\mu\text{g L}^{-1}$, foram: Alacloro ($13 \mu\text{g L}^{-1}$), Atrazina ($30 \mu\text{g L}^{-1}$), Metolacloro ($56 \mu\text{g L}^{-1}$), Metribuzin ($1,4 \mu\text{g L}^{-1}$) e Simazina ($0,4 \mu\text{g L}^{-1}$). Os herbicidas mais frequentemente detectados foram Atrazina (64 %), Simazina (45 %) e Alacloro (25 %). Por fim, os autores destacam que outros agrotóxicos, além dos monitorados, poderiam estar presentes nas águas superficiais e subterrâneas e que a melhoria das condições analíticas, aliada ao uso de métodos de multiresíduos, bem como técnicas automatizadas contribuirão para um diagnóstico mais preciso.

No cenário brasileiro, um levantamento realizado por Fernandes Neto (2010), apresentou três estudos que investigaram a presença de agrotóxicos em mananciais de água utilizada para consumo humano. Os trabalhos analisados foram publicados entre os anos de 2001 e 2009 e indicam uma diversidade considerável de substâncias identificadas, além de relativa abrangência espacial.

No estudo realizado por Gomes et al. (2001), localizado na microbacia do Córrego Espriado, município de Ribeirão Preto - SP, foi constatado a possibilidade do herbicida tebuthiuron de contaminar águas subterrâneas, desta forma os autores sugeriram a substituição deste agrotóxico por outro, com menor mobilidade no perfil do solo. Na pesquisa, o referido herbicida foi monitorado entre 1995 e 1999 e foram analisadas amostras de água de poço semi-artesiano, com 53 metros profundidade da microbacia do Córrego Espriado.

Filizola et al., (2002) estudaram os níveis de ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas da região de Guairá – SP e os resultados analíticos indicaram que não houve contaminação de agrotóxicos, mas que ocasionalmente houve contaminação direta das águas de superfície. Os autores associaram a não contaminação da água subterrânea, principalmente, as características dos latossolos, como sua grande espessura, textura argilosa e grande capacidade de armazenamento de água.

Marchesan et al., (2007) monitoraram, no período entre 2000 e 2003, três herbicidas (clomazona, propanil e quinclorac) em dois rios (Vacaí e Vacaí - Mirim), situados no Rio Grande do Sul. Os autores detectaram a presença, de pelo menos um herbicida, em 41 % das amostras coletadas no rio Vacaí e 33 % nas amostras do outro rio, sendo o clomazona detectado com maior frequência. Observaram que a quantidade de herbicida detectada nas águas foi dependente do regime de chuvas e que a contaminação, provavelmente, decorre do manejo adotado nas culturas de arroz da região. Os autores concluíram que a manutenção de áreas inundadas propicia a contaminação do ambiente por herbicida e que, para reduzir risco de contaminação ambiental, faz-se necessária a adoção de medidas que evitem a saída da água com resíduo das áreas de cultivo. Segundo os autores, essas águas devem ser mantidas na lavoura (no caso de arroz), durante um período, para a redução da concentração do contaminante.

2.2.2 Efeitos deletérios dos agrotóxicos para a saúde humana

Segundo a Associação Brasileira de Saúde Coletiva (2012), mesmo que alguns dos ingredientes ativos dos agrotóxicos, por seus efeitos agudos, possam ser classificados como medianamente ou pouco tóxicos, não se pode perder de vista os efeitos crônicos que podem ocorrer meses, anos ou até décadas após a exposição, manifestando-se em várias doenças como cânceres, malformação congênita, distúrbios endócrinos, neurológicos e mentais.

Na Tabela 1 encontra-se uma relação com a classificação dos agrotóxicos e os efeitos ou sintomas agudos e crônicos, causados pelos agrotóxicos.

Tabela 1 – Classificação e efeitos e/ou sintomas agudos e crônicos dos agrotóxicos

Classificação quanto a praga que controla	Classificação quanto ao grupo químico	Sintomas de intoxicação aguda	Sintomas de intoxicação crônica
--	--	--------------------------------------	--

Inseticidas	Organofosforados e carbamatos	Fraqueza, cólicas abdominais, vômitos, espasmos musculares, convulsões	Efeitos neurotóxicos retardados, alterações cromossômicas e dermatites de contato
	Organoclorados	Náuseas, vômitos, contrações musculares involuntárias	Lesões hepáticas, arritmias cardíacas, lesões renais e neuropatias periféricas
	Piretroides sintéticos	Irritações das conjuntivas, espirros, excitação, convulsões	Alergias, asma brônquica, irritações nas mucosas, hipersensibilidade
Fungicidas	Ditiocarbamatos	Tonteiras, vômitos, tremores musculares, dor de cabeça	Alergias respiratórias, dermatites, Doença de Parkinson, cânceres.
Herbicidas	Fentalamidas	-	Teratogêneses
	Dinitroferóis e Pentaclorofenol	Dificuldade respiratória, hipertermia, convulsões	Cânceres (PCP-formação de dioxinas), cloroacnes
	Fenoxiacéticos	Perda de apetite, enjoo, vômitos, fasciculação muscular	Indução da produção de enzimas hepáticas, cânceres, teratogêneses
	Dipiridilos	Sangramento nasal, fraqueza, desmaios, conjuntivites	Lesões hepáticas, dermatites de contato, fibrose pulmonar

Fonte: OPAS (1996).

2.2.3 Legislação nacional de delimitação de concentrações de agrotóxicos em águas de consumo humano

De acordo com Garcia et al., (2005), a legislação brasileira para o uso e controle de agrotóxicos, começou a ser mais formalizada na década de oitenta a partir da criação da Lei dos Agrotóxicos do Brasil N° 7802/1989 (BRASIL, 1989).

Lei dos Agrotóxicos do Brasil n° 7802/1989, dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. É a lei mais rígida sobre agrotóxicos no Brasil, e proíbe especificamente substâncias que revelem características teratogênicas, carcinogênicas ou mutagênicas, de acordo com

resultados de experiências da comunidade científica; que provoquem distúrbios hormonais e danos ao aparelho reprodutor, que se revelem mais perigos para o homem.

2.2.3.1 Lei Federal nº 10.793, de 2 de julho de 1992 (Proteção de mananciais):

No que tange à proteção de mananciais destinados ao abastecimento público, em Minas Gerais, a Lei nº 10.793, de 2 de julho de 1992, veda a instalação, nas bacias de mananciais, de determinados empreendimentos que comprometam os padrões mínimos de qualidade das águas. Dentre esses empreendimentos, destaca-se o desenvolvimento de atividade agropecuária intensiva ou hortifrutigranjeira que envolva a necessidade de aplicação de agrotóxicos e fertilizantes químicos. Essa lei visa justamente preservar as áreas dos mananciais de abastecimento público.

2.2.3.2 Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989 (Agrotóxicos):

Quanto à produção, utilização, comercialização, exportação e importação dos agrotóxicos e seus afins – o tema é disciplinado pela Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que foi regulamentada pelo Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Segundo essa lei, considera-se agrotóxicos e afins:

Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento, beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na produção de florestas nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; Substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimulantes e inibidores de crescimento. Já a classificação dos agrotóxicos é definida pelo Decreto 98.816/90 como: “*a diferenciação de um agrotóxico ou afim em classes, em função de sua utilização, modo de ação e potencial ecotoxicológico ao homem, aos seres vivos e ao meio ambiente*. O referido decreto contempla, no Parágrafo Único do art. 2º, a classificação dos produtos agrotóxicos em quatro classes toxicológicas: Classe I – extremamente tóxico (tarja vermelha); Classe II – altamente tóxico (tarja amarela); Classe III – medianamente tóxico (tarja azul); Classe IV – pouco tóxico (tarja verde) (DECRETO Nº 4.074, 2002).

Há, ainda, a classificação dos agrotóxicos quanto ao potencial de periculosidade ambiental estabelecida pela Portaria Normativa do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) nº 84, de 15 de outubro de 1996. Essa classificação baseia-se nos parâmetros de bioacumulação, persistência e transporte,

toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico, obedecendo a seguinte graduação: a) Classe I – produto altamente perigoso; b) Classe II – produto muito perigoso; c) Classe III – produto perigoso; d) Classe IV – produto pouco perigoso.

A classificação dos agrotóxicos, em termos de seu uso principal, pode ser classificada como (BRASIL, 1997):

Inseticidas são utilizados para o combate a larvas, insetos e formigas. Pertencem a quatro diferentes grupos químicos: organofosforados, que são compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico, do ácido tiofosfórico ou do ácido ditiofosfórico; os carbamatos que são derivados do ácido carbâmico; os organoclorados que são compostos à base de carbono, com radicais de cloro, derivam do clorobenzeno, do ciclo-hexano ou do ciclodieno; e os piretróides que são compostos sintéticos cuja estrutura assemelha-se à piretrina, uma substância existente nas flores do crisântemo.

Os fungicidas são direcionados ao combate de fungos. Os principais grupos químicos dos fungicidas são: etileno-bis-ditiocarbamatos, trifenil estânico, captafan e hexaclorobenzeno.

Os herbicidas são utilizados contra ervas daninhas. Seus principais grupos químicos são: paraquat, glifosato, pentaclorofenol, derivados do ácido fenoxiacético e dinitrofenóis.

Os raticidas são usados no combate a roedores. Os acaricidas são utilizados contra ácaros. Os nematicidas são ação de combate a nematoides. Molusquicidas são utilizados contra moluscos, especialmente contra o caramujo de esquistossomose. Fumigantes são usados contra insetos e bactérias.

2.2.3.2 Outras legislações

O Instituto Nacional de Embalagens Vazias (inpEV) foi criado para gerir a destinação final de embalagens vazias de agrotóxicos. O instituto foi fundado em 14 de dezembro de 2001, entrou em funcionamento em março de 2002 e representa a indústria fabricante de produtos fitossanitários em sua responsabilidade de conferir, às embalagens vazias desses produtos utilizados na agricultura, a correta destinação final. Esse instituto consiste em uma entidade, sem fins lucrativos. O inpEV foi criado após a instauração da Lei nº 9.974/00, que disciplina o recolhimento e destinação final das embalagens de agrotóxicos. A referida legislação atribui responsabilidades a todos os agentes atuantes

na produção agrícola do Brasil, ou seja, agricultores, canais de distribuição, indústria e poder público. Assim, esses produtos, potencialmente tóxicos, dispõem de regras jurídicas para controle de seus usos, de forma a preservar a saúde humana e a qualidade ambiental.

Na primeira norma de potabilidade da água do Brasil, a Portaria nº 56/1977 do MS, era permitida a presença de 12 tipos de agrotóxicos, 10 produtos químicos inorgânicos (metais pesados), nenhum produto químico orgânico (solventes) e nenhum produto químico secundário da desinfecção domiciliar. Na segunda norma de potabilidade da água do Brasil, a portaria MS nº 36/1990, era permitida a presença de agrotóxicos como Aldrin e Dieldrin, Benzeno, Benzo-a-pireno, Clordano, DDT, Endrin, Heptacloro e Heptacloro epóxido, Hexaclorobenzeno, Lindano, Metoxicloro, Pentaclorofenol, Tetracloroeto de Carbono, Tetracloroeteno, Toxafeno, Tricloroeteno, Thihalometanos, 1,1 Dicloroeteno, 1,2 Dicloroetano, 2,4 D, 2,4,6 Triclorofenol, destes são 11 produtos químicos inorgânicos (metais pesados), 07 produtos químicos orgânicos (solventes) e 02 produtos químicos secundários da desinfecção domiciliar.

Na terceira norma de potabilidade da água do Brasil, a Portaria nº 518/2004 do MS, era permitida a presença de 22 tipos de agrotóxicos, sendo estes: Alaclor, Aldrin e Dieldrin, Atrazina, Bentazona, Clordano, 2,4 D, DDT, Endossulfan, Endrin, Glifosato, Heptacloro e Heptacloro epóxido, Hexaclorobenzeno, Lindano, Metolacloro, Metoxicloro, Molinato, Pendimetalina, Pentaclorofenol, Permetrina, Propanil, Simazina, Trifluralina, destes são 13 produtos químicos inorgânicos (metais pesados), 13 produtos químicos orgânicos (solventes) e 06 produtos químicos secundários da desinfecção domiciliar.

Na quarta portaria de potabilidade da água Brasileira, a de nº 2.914/2011, identifica-se que são permitidas a presença de 27 tipos de agrotóxicos, sendo estes: 2,4 D + 2,4,5 T, Alaclor, Aldicarbe + Aldicarbesulfona + Aldicarbesulfóxido, Aldrin, Dieldrin, Atrazina, Carbendazim + benomil, Carbofurano, Clordano, Clorpirifós + clorpirifósoxon, DDT+DDD+DDE, Diuron, Endossulfan, Endrin, Glifosato + AMPA, Lindado, Mancozebe, Metamidofós, Metolacloro, Molinato, Parationa Metílica, Pendimentalina, Permetrina, Profenofós, Simzina, Tebuconazol, Terbufós, Trifluralina, destes são 15 produtos químicos orgânicos (solventes), 07 produtos químicos secundários da desinfecção domiciliar e a permissão para o uso de algicidas nos mananciais e estações de tratamentos (ASSOCIAÇÃO DA SAÚDE, 2012).

No que concerne ao controle da qualidade da água para consumo humano, ressalta-se que deverá obedecer ao padrão de potabilidade (Portaria de Consolidação nº 5/2017 do MS) e está sujeito à vigilância da qualidade da água. As águas, para serem distribuídas à população, devem estar, dentre outros fatores, em conformidade com os padrões microbiológicos e atender aos padrões de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde (inorgânicas, orgânicas e agrotóxicos).

2.2.4 Legislação internacional de delimitação de concentrações de agrotóxicos em águas de consumo humano.

Foi realizado um estudo com as normas do EUA, Canadá e Comunidade Europeia.

2.1.4.1 Estados Unidos da América (EUA)

Nos EUA é atribuída à USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) a responsabilidade por estabelecer os padrões para prevenir ou limitar a exposição humana aos contaminantes naturais ou antropogênicos, presentes nos sistemas públicos de abastecimento (USEPA, 2004). As substâncias que compõem o atual padrão de potabilidade nos EUA estão agrupadas em (USEPA, 2004; USEPA, 2009): I) *National Primary Drinking Water Regulation* (NPDWR) – Padrão primário: objetiva proteger à saúde pública por meio da limitação dos níveis de contaminantes na água e agrupa seis categorias, dentre as quais se encontram os agrotóxicos. Ademais, possui caráter mandatório. II) *National Secondary Drinking Water Regulation* (NSDWR) - Padrão secundário: este grupo compreende as substâncias que podem causar efeitos estéticos ou não estéticos (sabor e gosto). Não possui caráter mandatório. Os EUA (Estados Unidos) relacionam 53 substâncias orgânicas regulamentadas em seu padrão de potabilidade e seus VMP, sendo 23 agrotóxicos que são: Alacor ($2 \mu\text{g L}^{-1}$), Aldrin/Dieldrin ($0,03 \mu\text{g L}^{-1}$), Atrazina ($3 \mu\text{g L}^{-1}$), Betanzona (Não Estabelecido - N.E), Clordano ($70 \mu\text{g L}^{-1}$), 2,4 D ($70 \mu\text{g L}^{-1}$), DDT (N.E), Endossulfân (N.E), Endrin (N.E), Glifosato ($700 \mu\text{g L}^{-1}$), Heptacloro ($0,4 \mu\text{g L}^{-1}$), Hexaclorobenzeno ($1 \mu\text{g L}^{-1}$), Lindano ($0,2 \mu\text{g L}^{-1}$), Metolacoloro (N.E), Metoxicloro ($40 \mu\text{g L}^{-1}$), Molinato (N.E), Pendimetalina ($1 \mu\text{g L}^{-1}$), Pentaclorofenol ($1 \mu\text{g L}^{-1}$), Permetrina (N.E), Propanil (N.E), Simazina ($4 \mu\text{g L}^{-1}$), Trifluralina (N.E) (USEPA, 2009).

É estabelecida também, a cada cinco anos, relação de contaminantes cuja ocorrência na água seja conhecida ou esperada, com o intuito de constituir futuros parâmetros normatizados. Dessa lista, selecionam-se aqueles contaminantes que serão prioritariamente submetidos a pesquisas adicionais para averiguar a necessidade de regulamentação (USEPA, 2004; FERNANDES NETO, 2010).

2.1.4.2 Canadá

No Canadá, os guias de qualidade da água para consumo humano são desenvolvidos pelo *Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water* (FPT CDW) e publicado pelo Health Canada. Trata-se de referência nacional, que possibilita que as províncias os adotem, considerando as especificidades locais (PRODUCTIVITY COMMISSION, 2000; HEALTH CANADA, 2008).

Os guias de qualidade de água do Canadá estão baseados em pesquisas científicas continuamente publicadas e relacionadas com os efeitos na saúde, estéticos e considerações operacionais de campo. As diretrizes de saúde são estabelecidas com base em uma compreensiva revisão de efeitos na saúde conhecidos e associados com cada contaminante nos níveis de exposição e na disponibilidade de tratamento e de tecnologias analíticas (SOARES, 2011).

Para Soares (2011), considerações operacionais são observadas quando a presença de uma substância pode interferir ou atrapalhar um processo de tratamento (exemplo: a turbidez interferindo na cloração ou desinfecção por UV) ou comprometer a infraestrutura da rede de distribuição de água (exemplo: a corrosão da tubulação).

Segundo Soares (2011), o FPT CDW estabelece as diretrizes para a qualidade da água potável do Canadá, especialmente para contaminantes que encontram todos os seguintes critérios: exposição aos contaminantes pode levar a efeitos adversos na saúde; o contaminante é frequentemente detectado ou poderia ser esperado ser encontrado em um grande número de fontes de água potável por todo o país; o contaminante é detectado ou poderia ser esperado de ser detectado no nível, que seja de possível significância na saúde.

Se um contaminante de interesse não encontra todos esses critérios, o FPT CDW pode escolher não estabelecer diretrizes numéricas ou desenvolver um Documento de Diretriz Técnica para a substância. Nesse caso, o documento de diretriz pode ser desenvolvido. Documento de orientação passa por um processo similar para o documento

de orientação técnica, incluindo consultas públicas através do *website* de saúde do Canadá. São oferecidas a eles como informações para as autoridades da água potável e ajudam a fornecer orientação relacionada aos contaminantes, questões de administração de água potável ou situações de emergência.

Fernandes Neto (2010) relatou que a definição do valor máximo aceitável para substâncias químicas no Canadá (*Maximum Acceptable Concentration* – MAC) é semelhante à metodologia adotada pelos EUA para determinação do *Maximum Contaminant Level Goal* – MCLG. Assim, para substância provavelmente não cancerígena, o valor de MAC é definido a partir da Ingestão Diária Tolerável – IDT correspondente. Para as substâncias cancerígenas ou provavelmente cancerígenas, utiliza-se modelagem matemática de extrapolação para níveis específicos de risco.

2.1.4.3 Comunidade Europeia

Em relação à Comunidade Europeia, os VMP que constavam na Diretiva de 1980 foram revisados em 1998, tendo os Guias da Organização Mundial da Saúde (OMS) como base, assim como, o conhecimento científico da época e o Princípio da Precaução.

Os parâmetros e respectivos valores são referenciados na diretiva *Drinking Water Directive 98/83/EC* (COUNCIL DIRECTIVE, 1998), que é baseada nos guias da OMS e na opinião de um Comitê Científico Europeu (*European Commission's Scientific Advisory Committee*). Essa diretiva contempla 26 parâmetros químicos, 20 indicadores e 4 parâmetros microbiológicos. Os Estados Membros, não sendo menos rigorosos, podem seguir os preceitos desta diretiva para estabelecer seus próprios padrões de qualidade. No que concerne aos agrotóxicos, a Diretiva 98/83 estabelece os parâmetros: agrotóxico e agrotóxico total, sendo os VMP, respectivamente, 0,10 e 0,50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Assim, individualmente para cada substância, a concentração máxima permitida é de 0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$, à exceção do Aldrin, Dieldrin, Heptacloro e Heptacloro epóxido, cujo VMP é de 0,030 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Esses valores foram estabelecidos a partir do limite de detecção analítico para inseticidas organoclorados à época da 1ª Diretiva em 1980 e sob a premissa de que essas substâncias não devem estar presentes na água de abastecimento público (IRC, 2004; FERNANDES NETO, 2010).

2.2.5 Técnica de cromatografia líquida para a detecção de agrotóxicos em matriz aquosa

Segundo VIEIRA et al., (2017), a técnica de Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massa (CLAE/EM) associada a uma técnica de preparo de amostra como a EFS tem se mostrado muito eficiente para análise de agrotóxicos nas mais diversas matrizes, em função de sua alta seletividade, permite a separação dos diversos agrotóxicos e capacidade de detecção em níveis traços. Essas características colaboram para a obtenção de resultados satisfatórios para amostras de água para consumo humano, pois possuem valores máximo permitidos (VMP) para agrotóxicos em níveis de microgramas por litro.

O espectrômetro de massas (EM) é um equipamento de análise que determina a massa molecular de compostos químicos, de acordo com sua razão massa/carga (m/z). Para isso, os átomos e moléculas são ionizados e os íons resultantes podem ser controlados por campos magnéticos e/ou elétricos, os quais podem ser variados ou mantidos constantes. Os íons gerados são acelerados e selecionados por sua razão m/z , por meio de um campo elétrico-magnético, sob vácuo, e detectados. O objetivo desse instrumento consiste em obter a massa molecular exata dos compostos, para identificar, caracterizar e quantificar essas substâncias. Dessa forma, a espectrometria de massa, aliada à cromatografia líquida, permite a detecção e quantificação de várias substâncias, existentes em uma amostra, em apenas uma análise, com precisão e sensibilidade (SOARES, 2011).

2.1.6 Validação de métodos cromatográficos

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

3 METODOLOGIA

O presente estudo buscou avaliar a qualidade da água e determinar a presença de agrotóxicos em águas subterrâneas de poços de abastecimento no município de Cerro Largo – Rio Grande do Sul. Para tanto, o desenvolvimento desta pesquisa envolveu atividades de campo, com coleta da água e análises laboratoriais. Para a realização do procedimento experimental, foi utilizada a infraestrutura do Laboratório de Águas e Ecotoxicologia da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) *campus* Cerro Largo.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo, município de Cerro Largo, situa-se no estado do Rio Grande do Sul na mesorregião Noroeste Rio-grandense e microrregião Cerro Largo. Essa microrregião está localizada a latitude 28°08'49" sul e a longitude 54°44'17 oeste.

O município apresenta altitude de 211 metros. O clima é quente e temperado e existe uma pluviosidade significativa ao longo do ano em Cerro Largo. Mesmo o mês mais seco ainda assim tem muita pluviosidade. A temperatura média anual em Cerro Largo é 20,7 °C. A média anual de pluviosidade é de 1.842 mm (IBGE, 2010).

Ainda, segundo o IBGE (2010), o município de Cerro Largo apresenta população de 13.289 habitantes, densidade demográfica de 74,79 hab km⁻² e área de 177,675 km². O principal acesso é pela RS-165.

3.2 LOCAIS DE AMOSTRAGEM E COLETA

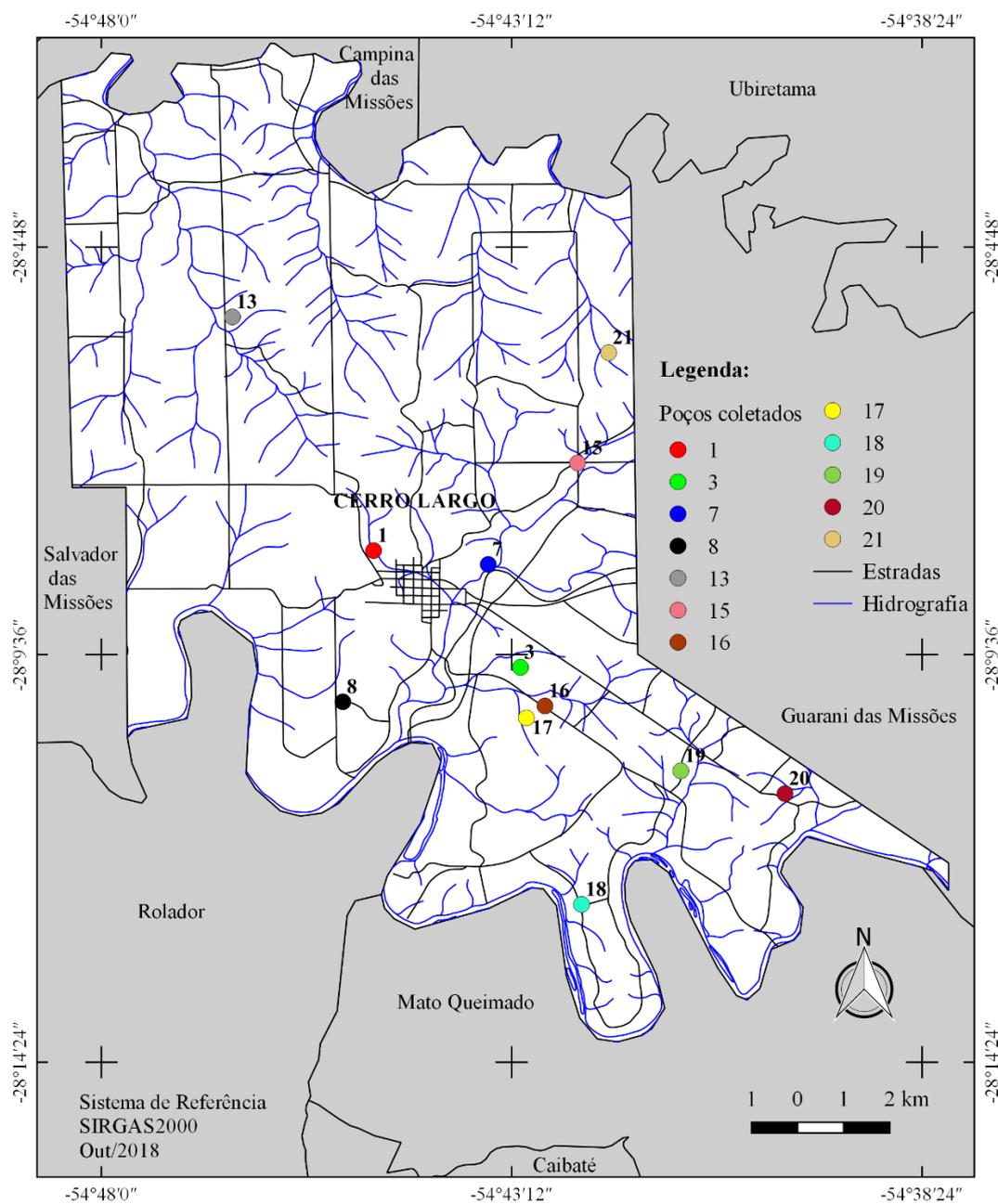
As águas para abastecimento público utilizada neste estudo são provenientes de mananciais subterrâneos, sendo a prefeitura municipal de Cerro Largo a responsável por sua potabilização.

A fim de se avaliar a qualidade da água quanto à presença ou não de agrotóxicos foram selecionados dois poços, um representando a área mais urbana do município (Poço 2), e o outro uma área rural (Poço 1), e observado quais poços atendiam uma maior população, assim realizando coletas nas águas nos dois poços artesianos.

E para as análises físico-químicas, os pontos de coleta estão localizados: Encantado, Poço Preto, Trêmonia, Linha Taquarussu, Linha Santa Bárbara, Linha Santa Cruz, Parque de Exposições, Linha São Jorge, Linha Santa Fé, Linha Primeira, Ressaca da Trêmonia, Linha Marreca. Também foi verificado as características dos poços e do seu entorno.

Na Figura 1, está apresentado o mapa de localização dos poços, onde foram realizadas as coletas, no município de Cerro Largo.

Figura 1 - Mapa de localização dos poços



Nota: 1- Expocel, 3- Linha Primeira, 7- Vila São Jorge, 8- Santa Cruz, 13- Santa Fé, 15- Santa Bárbara, 16- Taquarrusu, 17- Ressaca da Trêmonia, 18- Trêmonia, 19- Poço Preto, 20- Encantado, 21- Marreca.
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

As amostragens da água de abastecimento público rural foram realizadas nas quatro estações do ano, verão, primavera, outono e inverno (4 coletas durante o ano) com

início em janeiro e término em setembro de 2018. As coletas foram realizadas na última quinta-feira de cada final de estação do ano.

As coletas foram padronizadas e realizadas conforme a ANBT NBR N° 9898/1987 e o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) de água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Foram coletadas amostras na saída dos poços, através de uma torneira que permitia a retirada a água.

A análise dos parâmetros foi realizada a campo para os parâmetros pH, Temperatura, Oxigênio Dissolvido e Condutividade e para as demais análises foram realizadas logo após a chegada ao Laboratório de Águas e Ecotoxicologia da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), a fim de minimizar erros e variabilidades.

As coletas foram realizadas em frascos âmbar de vidro de um litro para a análises físico-químicas e de um litro para as análises de agrotóxicos, que foram armazenados em caixa térmica com gelo até chegar ao laboratório.

3.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICOS E EQUIPAMENTOS

Assim que as amostras chegaram no Laboratório de Águas e Ecotoxicologia (sala 114), prédio 3, da UFFS, na cidade de Cerro Largo, RS, foram realizadas as análises físico-químicas da água, como Turbidez (uT), Sólidos Sedimentáveis (mg L^{-1}), Absorvância ($\lambda - 254 \text{ nm}$) e Cor Aparente (uH). Na Tabela 2 encontram-se descritos todos os parâmetros analisados.

Tabela 2 – Parâmetros físicos analisados.

Parâmetro	Referência metodológica	Equipamento
Absorvância ($\lambda - 254 \text{ nm}$)	5910b APHA (2005)	Espectrofotômetro UV-Visível
Condutividade Elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	2510 B APHA (2005)	Sonda YSI Professional Plus
Cor aparente (uH)	2120 APHA (2005)	Colorímetro
Oxigênio dissolvido (mg L^{-1})	4500 G APHA (2005)	Sonda YSI Professional Plus
pH	4500 APHA (2005)	Sonda YSI Professional Plus
Sólido sedimentáveis (mg L^{-1})	2550 APHA (2005)	Cone de imhoff
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	2550b APHA (2005)	Sonda YSI Professional Plus
Turbidez (uT)	2130 APHA (2005)	Turbidímetro HACH 2100P
Agrotóxicos: Atrazina, Azostrobina Ciproconazol, Clomazona, Difenoconazol, Epoxiconazol, Fipronil, Imazetapir, Malationa, Metsulfurom-metilico, Penoxsulam, Piraclostrobina, Pirimicarbe, Profenofós, Propanil, Propiconazol, Simazina, Tiabendazol	DOQ-CGCRE-008 INMETRO (2011)	Cromatógrafo Líquido Shimadzu LC-MS 2020, como fonte de ionização por ESI, analisador de massa tipo Quadrupolo e sistema de aquisição de dados LabSolutions

Notas: (pH) potencial Hidrogeniônico; (APHA) *American Public Health Association*, 2005; (USEPA) *United State Environmental Protection Agency*, 2001.

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Todas as análises foram realizadas em duplicata e seguido a metodologia da *American Public Health Association* (APHA, 2005), conforme apresentado na Tabela 2.

Os padrões de agrotóxicos utilizados foram de alta pureza, e a escolha desses compostos deu-se em função do uso dos mesmos nas lavouras na região sul do país, bem como pela disponibilidade do método validado para monitoramento.

Outros materiais e reagentes utilizados foram: ácido fosfórico PA; metanol grau HPLC (99,8 %); água ultrapura; detergente Extran[®]; filtros de acetato de celulose 0.45 μm ; cartuchos de C18 Strata[®] E 500 mg 3 mL⁻¹; sistema de filtração e bomba de vácuo.

3.4 PREPARO DE AMOSTRA E DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA

Para preparo de amostra e determinação foi otimizado e validado um método, baseado no proposto por Caldas et al., (2013), utilizando EFS-CLAE-EM. Esses procedimentos foram realizados no Laboratório de Análise Instrumental (sala 107) prédio 3, da UFFS, na cidade de Cerro Largo, RS.

3.4.1 Preparo da amostra

Foi utilizada para o preparo de amostra a técnica de Extração em Fase Sólida (ESF). Para a realização da ESF, cada amostra foi separada em uma alíquota de 250 mL, sendo acidificada a pH 3 com ácido fosfórico. O cartucho com material sorvente, C18, foi condicionado com 3 mL de metanol, 3 mL de água ultrapura e 3 mL de água ultra pura acidificada com ácido fosfórico a pH 3. Após, 250 mL da amostra foram percolados em uma vazão de aproximadamente 10 mL min⁻¹ pelo cartucho, assim os compostos de interesse ficaram adsorvidos. Na etapa de lavagem, utilizou-se água ultrapura. Após esse processo, os analitos foram pré-concentrados em 2 mL (2 vezes de 1 mL) em metanol (para possibilitar a análise por meio da técnica cromatografia líquida).

3.4.2 Método cromatográfico

O equipamento utilizado nas determinações foi um Cromatógrafo Líquido Shimadzu LC-MS 2020, como fonte de ionização por Ionização por Electrospray (ESI), analisador de massa tipo Quadrupolo e sistema de aquisição de dados LabSolutions[®]. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna analítica Varian[®] com C18 (50 mm x 2,0 mm d.i. x 2,8 μm). A temperatura do forno da coluna foi de 30 °C e a fase móvel foi composta por: água ultrapura (A) e metanol (B), ambos com ácido fórmico 0,1 % e formiato de amônia 5 mmol L⁻¹. O modo de eluição foi isocrático com 80 % de B e 20 % de A, em uma vazão de 0,1 mL min⁻¹. O tempo total de corrida foi de 11 min.

A Figura 2 apresenta o Extrator em Fase Sólida e a Figura 3 apresenta o Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência e a Espectrometria de Massa Shimadzu LC-MS 2020 (HPLC) utilizados para a realização das análises.

Figura 2 - Extrator em Fase Sólida (EFS).



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 3 - Cromatógrafo Líquido Shimadzu LC-MS 2020 (HPLC)



Legenda: (a) Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (b) Espectrometria de Massa Shimadzu LC-MS 2020 (HPLC)

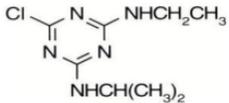
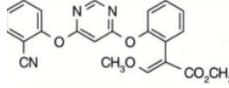
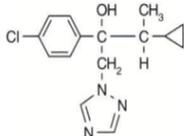
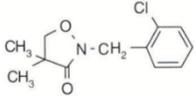
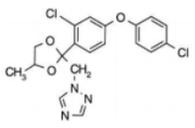
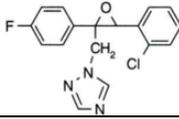
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

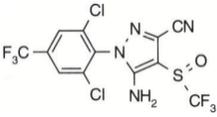
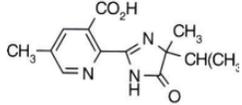
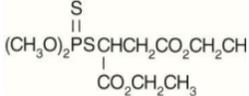
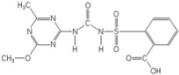
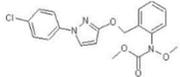
3.4.4 Agrotóxicos

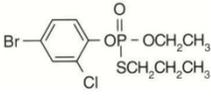
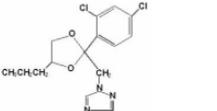
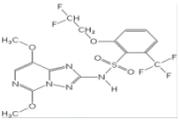
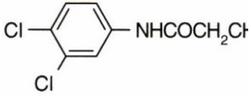
Para escolher os agrotóxicos a serem estudados foram considerados dados relativos aos agrotóxicos utilizados e as culturas na Região Sul do País, a época do ano em relação a aplicação, recebimento ou não de informação agrônômica, uso de medicamentos em animais, tipo de poço, utilização da água do poço, se há isolamento no local de captação da água e as condições das tubulações.

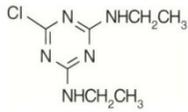
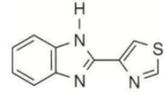
Dentre os agrotóxicos empregados na região, optou-se por desenvolver métodos para determinar resíduos de 18 compostos. As características dos agrotóxicos analisados neste estudo e descritos na Tabela 3 foram obtidas da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2018).

Tabela 3 - Características gerais dos compostos analisados

Composto	Fórmula estrutural	Classe	Classificação toxicológica	Modalidade de emprego
Atrazina		Herbicida	Classe II	É indicado para as culturas de cana-de-açúcar, milho e sorgo.
Azoxistrobina		Fungicida	Classe III	Aplicação foliar em frutas, legumes, soja, trigo entre outras. Aplicado em sementes e através de tratamento industrial de propágulos vegetativos antes do plantio.
Ciproconazol		Fungicida	Classe III	Aplicação foliar nas culturas de algodão, alho, arroz, aveia, café, cevada, crisântemo, eucalipto, figo, girassol, goiaba, maçã, melancia, melão, milho, pêsego, soja, trigo e uva. Aplicação no solo na cultura de café. Aplicação através de tratamento industrial de propágulos vegetativos (mudas) antes do plantio na cultura de cana-de-açúcar. Aplicação no sulco de plantio na cultura de cana-de-açúcar.
Clomazona		Herbicidas	Classe III	Aplicação em pré-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, eucalipto, fumo, mandioca, melão, milho, pimentão e soja.
Difenoconazol		Fungicida	Classe III	Aplicação foliar nas culturas como alface, café, soja, tomate, trigo, girassol entre outras. Aplicação em sementes de feijão, soja e trigo.
Epoxiconazol		Fungicida	Classe III	Para controle da ferrugem no café.

Composto	Fórmula estrutural	Classe	Classificação toxicológica	Modalidade de emprego
Fipronil		Inseticidas, formicidas cupinidas	Classe II e	Aplicação no solo nas culturas de batata, cana-de-açúcar, milho. Aplicação foliar nas culturas do algodão, arroz, eucalipto e soja. Aplicação em sementes de algodão, amendoim, arroz, cevada, feijão, girassol, milho, pastagens, sorgo, soja e trigo. Aplicação foliar em mudas de eucalipto. Aplicação no controle de formigas e cupins, conforme aprovação em rótulo e bula. Aplicação na água de irrigação para o arroz irrigado.
Imazetapir		Herbicida	Classe II	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de arroz, cana-de-açúcar e soja. Aplicação em pós-emergência das plantas infestantes das culturas de amendoim, milho e pastagem.
Malationa		Inseticida, Acaricida	Classe III	Aplicação foliar nas culturas de alface, algodão, berinjela, brócolis, cacau, café, citros, couve, couve-flor, feijão, maçã, morango, orquídeas, pastagens, pepino, pêra, pêssego, repolho, rosa, soja e tomate. Aplicação em arroz, feijão, milho, sorgo e trigo armazenados.
Metsulfuro-métílico		Herbicida	Classe I	Aplicado em arroz, arroz irrigado, aveia, café, cana-de-açúcar, cevada, pastagens, trigo, Triticale.
Piraclostrobina		Fungicida	Classe II	Aplicação foliar nas culturas de abacaxi, abóbora, abobrinha, acácia negra, açaí, alface, algodão, alho, alstroemeria, alyssum, amaryllis, amendoim, anonáceas, aveia, azaléa, banana, batata, batatadoce, batata-yacon, berinjela, beterraba, boca-de-leão, cacau, café, cana-de-açúcar, cana indica, canola, cará, cebola, celósia, cenoura, centeio, cevada, chalota, chuchu, citros, coco, coleus, cravo, cupuaçu, crisântemo, dendê, eucalipto, euonymus, feijão, feijão-caupi,

Composto	Fórmula estrutural	Classe	Classificação toxicológica	Modalidade de emprego
Profenofós		Inseticida, Acaricida	Classe II	gardênia, gengibre, gerânio, gérbera, gergelim, girassol, gladiolo, grão-de-bico, guaraná, hortênsia, inhame, jiló, kiwi, lantana, lentilha, linhaça, lírio, lisianthus, macadâmia, maçã, mamão, margarida, mandioca, mandioquinhasalsa manga, maracujá, maxixe, melão, melancia, milho, milheto, nabo, pepino, pêssago, pimenta, pimentão, pinhão, pinus, pittosporum, pupunha, quiabo, rabanete, romã, rosa, ruscus, sálvia, sedum makinoi, seringueira, soja, sorgo, tomate, trigo, triticales, uva, verbena, vinca e zinnia. Aplicação em toletes para a cultura de cana-de-açúcar no momento do plantio. Aplicação em sulco de plantio na cultura de batata. Aplicação em sementes nas culturas de algodão, amendoim, arroz, cevada, feijão, girassol, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo. Aplicação em arroz, milho e trigo armazenados.
Propiconazol		Fungicida	Classe II	Aplicação foliar nas culturas de algodão, alho, amendoim, arroz, aveia, banana, café, cevada, feijão, gladiolo, milho, seringueira, soja, tomate e trigo. Aplicação foliar em mudas de café.
Penoxsulam		Herbicida	Classe III	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes na cultura de arroz.
Propanil		Herbicidas	Classe III	Aplicado em pós-emergência das plantas infestantes na cultura de arroz.

Composto	Fórmula estrutural	Classe	Classificação toxicológica	Modalidade de emprego
Simazina		Herbicidas	Classe III	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, maçã, milho, pinus, seringueira, sisal, sorgo e uva.
Tiabendazol		Fungicida	Classe IV	Aplicação foliar nas culturas de abacate, abacaxi, banana, citros, coco, ervilha, feijão-vagem, maçã, mamão, manga, maracujá, melão, pimentão e pera. Aplicação em sementes de acelga, alface, arroz, batata (tubérculos), cebola, cenoura, chicória, espinafre, feijão, girassol, melancia, melão, milho, rúcula, soja, sorgo e tomate. Aplicação em bulbos de gladiolo. Aplicação pós-colheita em abacate, banana, citros, mamão, manga e melão. Aplicação por tratamento industrial de propágulos vegetativos (mudas) antes do plantio na cultura de cana-de-açúcar.

Nota: Autorizado conforme indicado.

Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, (2018).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item estão descritos os dados referentes aos parâmetros analisados acerca das características físico-químicas da água e a detecção dos agrotóxicos. Estes dados estão tabelados e foram comparados com os valores que serviram como base e que se encontram na literatura ou na legislação.

4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

Os resultados obtidos durante o presente estudo foram organizados em gráficos e tabelas, e interpretados de acordo com as especificidades de cada parâmetro, sempre que possível comparando os valores obtidos com os exigidos pela Portaria de Consolidação Nº 5/2017 do MS, para os demais não considerados como parâmetros de potabilidade da água pela Portaria de Consolidação Nº 5/2017 foram analisados de acordo com valores encontrados por outros autores ou em legislações internacionais.

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

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

Conforme a Tabela 4, a absorvância ($\lambda - 254 \text{ nm}$), no verão variou entre 0,003 a 0,37, na estação do outono, variou de 0,001 a 0,519, na estação do inverno variou de 0,006 a 0,025, e na estação da primavera, variou de 0,001 a 0,038.

A absorvância UV ($\lambda - 254 \text{ nm}$) é um parâmetro indireto utilizado para medir a presença de compostos aromáticos na água, mas também vem sendo utilizado como possível substituto para medida de matéria orgânica dissolvida (MOD) (KORSHIN et al., 2009; MATILAINEN et al., 2011).

De acordo com Uyguner et al. (2007), medidas de cor podem dar um indicativo da quantidade de matéria orgânica natural na água, logo pode-se notar uma relação entre a redução de valores do outono para o inverno e posterior aumento na estação da primavera, tanto para cor quanto para absorvância UV ($\lambda - 254 \text{ nm}$) em função da

pluviosidade mais elevada nas estações de outono e primavera, e o aumento do escoamento superficial, o que pode ocasionar a entrada de partículas na água subterrânea

Tabela 4 – Valores de absorvância (λ - 254 nm) na água de consumo humano.

Localidade	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Encantado	0,014	0,008	0,010	0,023
Linha Primeira	0,370	0,003	0,014	0,035
Marreca	0,006	0,519	0,007	0,017
Poço Preto	0,140	0,007	0,025	0,035
Parque de Exposições	0,014	0,037	0,017	0,001
Ressaca da Trêmonia	0,030	0,001	0,012	0,005
Santa Bárbara	0,122	0,002	0,011	0,012
Santa Cruz	0,076	0,003	0,006	0,038
Santa Fé	0,020	0,002	0,006	0,020
Taquarussu	0,032	0,144	0,007	0,009
Trêmonia	0,003	0,007	0,025	0,020
Vila São Jorge	0,0003	0,004	0,015	0,011

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

4.1.2 Cor aparente

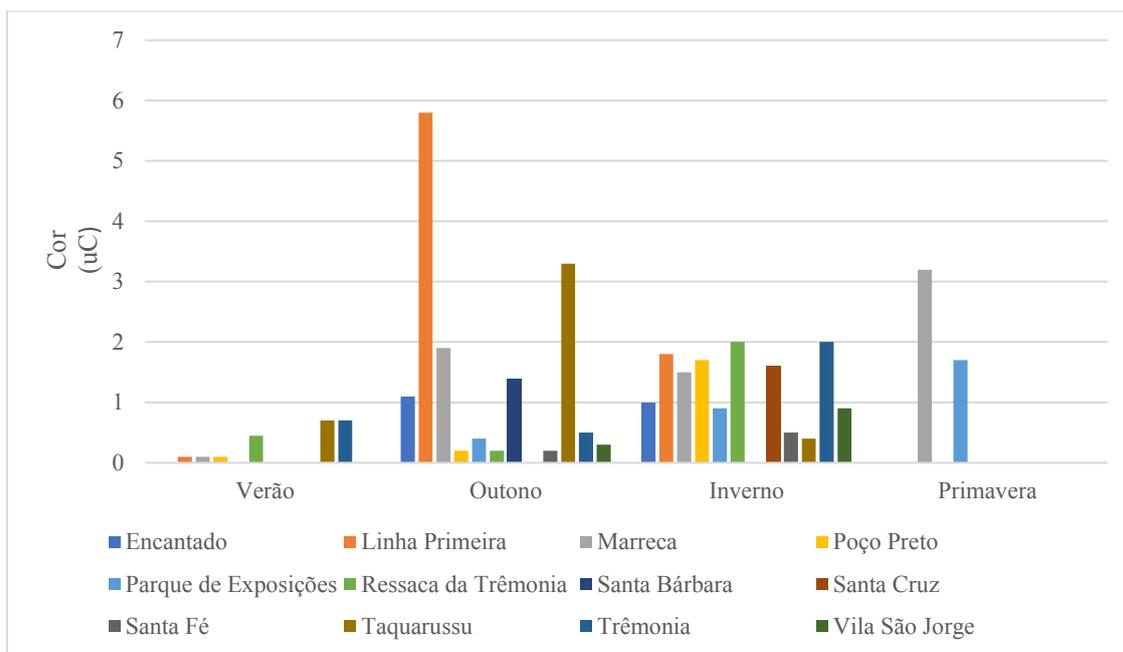
Quando se observa a cor da água de um manancial, pode-se estar diante da “cor aparente” da mesma, isto é, a água com a presença de substâncias e de materiais sólidos em suspensão que vão influenciar também na turbidez (ZUMACH, 2003). Esse comportamento é demonstrado na Figura 4, onde observa-se os valores obtidos para a cor aparente.

De acordo com a Legislação do Ministério da Saúde, Portaria de Consolidação 05/2017, observa-se com clareza que a qualidade da água no parâmetro cor está dentro do valor máximo permitido (VMP =15 uH) em todas as amostras analisadas.

Durante as coletas, houve uma variação na estação do verão foi entre 0 a 0,7 uH, na estação do outono entre 0 a 5,8 uH, para a estação do inverno entre 0 a 2 uH, e primavera entre 0 a 3,2 uH. Pode-se perceber que a estação que os valores de cor aparente foram maiores foi na estação do outono, já a estação do verão foi a estação que apresentou valores mais próximos uns dos outros.

A determinação da cor de uma água é, antes de tudo, a caracterização estética, sem grande significado sanitário, pois uma água isenta de cor pode ser menos potável do que uma água colorida. Quando a cor está acima dos padrões, além de esteticamente inaceitável, pode manchar, por exemplo, roupas, peças sanitárias, (GUARIROBA, 2011).

Figura 4 – Valores de cor aparente na água de consumo humano.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

4.1.3 Turbidez

A turbidez é a característica da água, motivada pela presença de partículas em estado coloidal, em suspensão, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, plâncton e outros organismos microscópicos. Expressa a interferência a passagem de luz através do líquido (BRASIL, 2006).

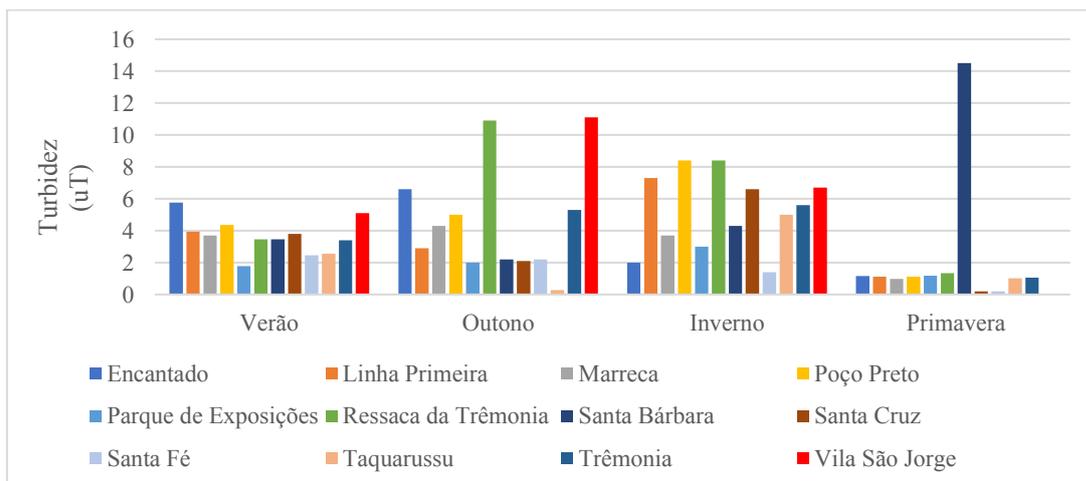
É uma característica física, decorrente da presença de substâncias em suspensão. Um aumento sensível da turbidez ocorre quando há poluição por esgotos domésticos, assim como por vários tipos de despejos. Turbidez excessiva reduz a penetração da luz na água e com isso reduz a fotossíntese dos organismos do fitoplâncton, algas e vegetação submersa e os esgotos domésticos e diversos efluentes industriais também provocam elevações na turbidez das águas. “[...] Além disso, afeta adversamente os usos doméstico, industrial e recreacional de uma água” (CETESB, 2011).

Os dados de turbidez apresentados na Tabela 5 apresentam variações consideráveis nas quatro coletas. Os valores registrados encontram-se para a estação do verão variou de 1,78 a 5,75 uT, para o outono variou de 0,28 a 11,1 uT, para o inverno variou de 1,39 a 8,4 uT, e para a primavera variou de 0 a 14,5 uT. Considerando que a Portaria de Consolidação N° 5/2017 do MS especifica, “[...] no § 1º entre os 5% dos valores permitidos de turbidez superiores aos VMP estabelecidos, o limite máximo para qualquer amostra pontual deve ser de 5,0 uT, assegurado, simultaneamente, o atendimento ao VMP de 5,0 uT em qualquer ponto da rede no sistema de distribuição” (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017). Conforme a referida Portaria de Consolidação, pode perceber que todas as estações em alguns poços estão fora dos limites estabelecidos pela legislação.

Os valores elevados de turbidez nas estações de outono, inverno e primavera podem estar relacionados com as chuvas intensas nos dias que antecederam as coletas. Para Kulinkina et al. (2017), a realização das análises na estação chuvosa acarreta aumento de potencial de escoamento superficial. Estes efeitos podem ser potencializados em locais de solo exposto e onde o uso do solo é inadequado.

A Turbidez em excesso afeta a qualidade estética da água e também a qualidade sanitária, pois alguns vírus e bactérias podem se alojar nas partículas em suspensão se protegendo da ação desinfetante do cloro utilizada na desinfecção da água (GUARIROBA, 2011).

Figura 5 - Dados obtidos para a Turbidez



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

4.1.4 Condutividade Elétrica

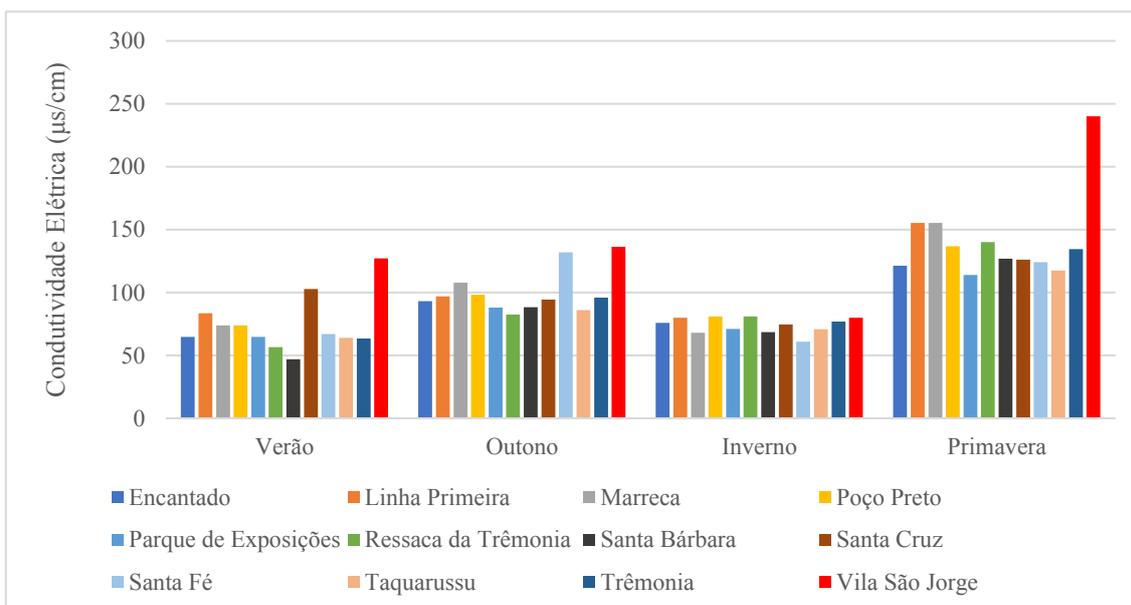
É um parâmetro diretamente relacionado com a quantidade de íons dissolvidos na água. Os íons são levados para um corpo d'água através das águas pluviais ou do despejo de esgotos contaminados, por exemplo, com íons de cloro oriundos de substâncias como água sanitária (ZUMACH, 2003).

A Portaria de Consolidação N° 5/2017 do MS não apresenta VMP para avaliar a condutividade. Mesmo não sendo um parâmetro utilizado para avaliar a potabilidade da água, para a CETESB (2009), a condutividade elétrica pode representar uma medida indireta da concentração de poluentes na água, e para valores acima de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ considera-se o ambiente impactado

Os valores de condutividade elétrica apresentaram uma variação de 46,9 a $127,15 \mu\text{S cm}^{-1}$, na estação do outono, variou de 82,4 a $136,2 \mu\text{S cm}^{-1}$, na estação do inverno variou de 60,8 a $81,0 \mu\text{S cm}^{-1}$, para a última estação da primavera variou de 113,9 a $240,0 \mu\text{S cm}^{-1}$, conforme pode ser visto na Figura 6. Para Cetesb (2009), a condutividade elétrica se eleva quando são adicionados sólidos dissolvidos, e valores elevados podem indicar características corrosivas na água.

A elevação dos valores de condutividade, principalmente, no outono e na primavera podem estar relacionados, por se tratar de estações mais chuvosas.

Figura 6 - Valores de Condutividade Elétrica na água de consumo humano



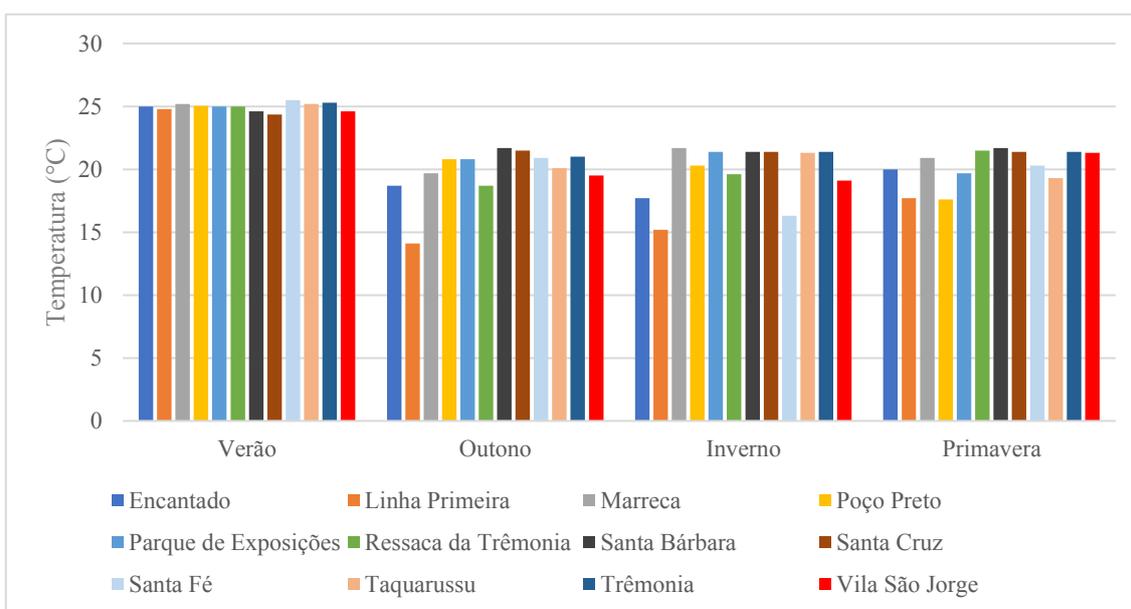
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

4.1.5 Temperatura da água

De acordo com a Figura 7, observa-se que a temperatura das águas se manteve praticamente constante. Com uma variação a primeira coleta da estação do verão, o ponto que apresentou maior valor foi o ponto da Trêmonia com 25,5 °C. O ponto de menor valor de temperatura aferido foi o da Santa Bárbara, com 24,3 °C. Para a segunda coleta referente a estação do outono o ponto que obteve a maior temperatura foi Santa Bárbara com 21,7 °C, e o de menor valor foi a Linha Primeira com 24,8 °C. Para a terceira coleta em relação a estação do Inverno a temperatura variou entre 21,7° na localidade da Marreca e 15,2 °C na localidade da Linha Primeira. Para a última coleta as temperaturas variaram de 21,7 °C na Santa Bárbara e 17,6 °C para o ponto da comunidade da Poço Preto.

Como esperado, as temperaturas foram menores no inverno, entretanto elas apresentaram pequena amplitude, principalmente quando as análises foram realizadas a campo (inverno e primavera). A baixa variação de temperatura pode ser atribuída ao fato de as águas subterrâneas não possuírem uma amplitude térmica diária e mensal elevada, isso ocorre devido a disposição de camadas de rocha e solo acima do lençol freático, que protegem as mesmas do contato direto com o ar atmosférico (MARION, 2007).

Figura 7 - Valores de temperatura na água de consumo humano



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Segundo Palma-Silva (1999), a temperatura da água sofre influência da temperatura do ar, em que as variações desta, implicam nas variações da temperatura da água, com menor intensidade, fato este constatado no presente estudo.

4.1.6 Sólidos sedimentáveis

Segundo a CETESB (2011), é todo material sólido que sedimenta por ação da gravidade em uma amostra aquosa. A amostra para o ensaio de sólidos sedimentáveis não requer preservação química e pode ser analisada em campo ou no laboratório em até, no máximo, 24 horas após a coleta. O princípio do método consiste na sedimentação, por ação da gravidade, dos sólidos de densidade superior a da água presentes na amostra. Sólidos sedimentáveis não são considerados pela Portaria de Consolidação do MS como parâmetro de potabilidade das águas.

Todos os poços analisados durante as quatro estações do ano apresentaram valores não significativos que foram iguais a 0 ou menor que 0,1 (mg L⁻¹).

Tabela 5 - Valores de sólidos sedimentáveis na água de consumo humano.

Localidade	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Encantado	<0,1	0	0	0
Linha Primeira	<0,1	0	0	0
Marreca	<0,1	<0,1	0	0
Poço Preto	0	<0,1	<0,1	0
Parque de Exposições	<0,1	0	0	0
Ressaca da Trêmonia	<0,1	0	0	0
Santa Bárbara	0	<0,1	<0,1	0
Santa Cruz	<0,1	<0,1	0	0
Santa Fé	0	0	0	0
Taquarussu	0	0	0	<0,1
Trêmonia	0	<0,1	0	<0,1
Vila São Jorge	<0,1	0	0	0

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

4.1.7 pH

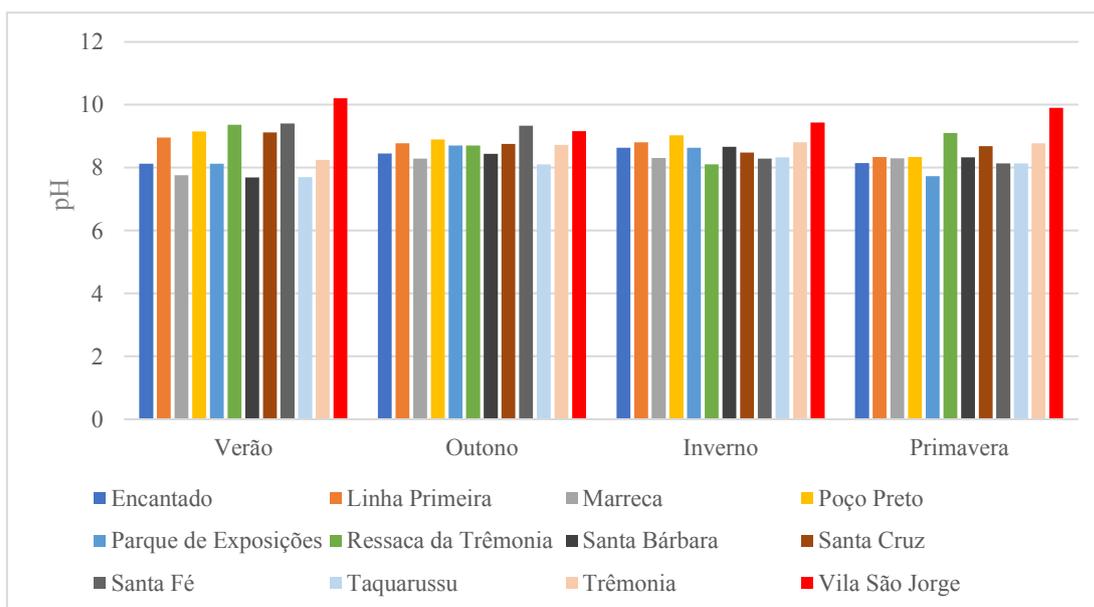
O valor do pH é muito influenciado pela quantidade de matéria morta a ser decomposta, sendo que quanto maior a quantidade de matéria orgânica disponível, menor o pH, pois para haver decomposição desse material muitos ácidos são produzidos (ESTEVEZ, 1998).

Como pode ser visualizado na Figura 8, para a estação do verão, variou de 7,69 a 10,21, para a estação do outono, variou de 8,11 a 9,33, para a estação do inverno, variou de 8,11 a 9,44, para a estação da primavera, variou de 7,73 a 9,9.

Segundo a Portaria de Consolidação N° 5/ 2017 do MS o pH deve estar entre 6,0 a 9,5. De maneira geral, os valores encontrados para o parâmetro pH estão quase todos dentro dos valores máximos permitidos pela legislação. O único poço que está fora dos VMP foi o poço da Vila São Jorge que em todas as estações o pH estava acima do VMP pela legislação. Para CETESB (2016) o pH é um parâmetro muito importante no monitoramento do saneamento ambiental.

Valores de pH ácidos podem estar relacionados a presença de MO na água e valores abaixo de 6,5 podem afetar o organismo humano, enquanto que águas mais alcalinas podem conferir gosto mais salgado às águas e provocar distúrbios na pele e nos olhos (MAROTTA et al., 2008).

Figura 8 - Valores de pH na água de consumo humano.



Fonte: Elaborada pela autora (2018)

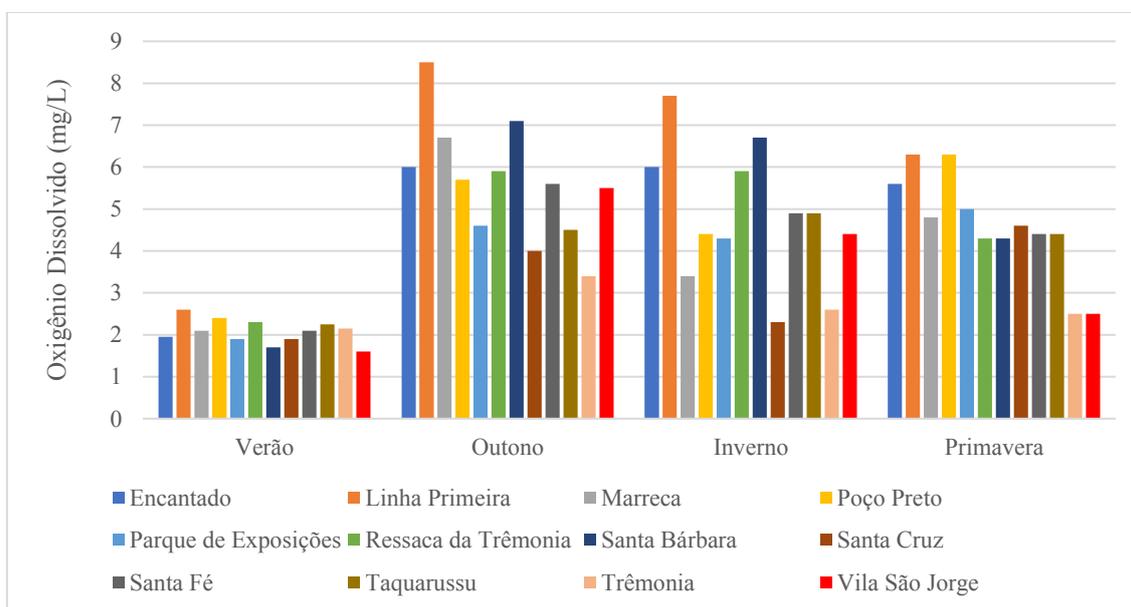
4.1.8 Oxigênio Dissolvido (OD)

O OD não é um parâmetro listado pela Portaria de Consolidação Nº 5/2017 do MS como indicador de potabilidade das águas. Entretanto, Tomić et al. (2017) consideram o OD um parâmetro de extrema relevância da qualidade da água, pois indica diretamente o estado e a capacidade do ecossistema em sustentar a vida aquática.

Conforme a Figura 9, pode-se verificar que o parâmetro OD variou no verão de 2,6 a 1,6 mg L⁻¹, no outono variou de 8,5 a 3,4 mg L⁻¹, no inverno, entre 7,7 a 2,3 mg L⁻¹ e na primavera, variou de 6,3 a 2,4 mg L⁻¹. Percebe-se que a maioria dos valores variou pouco, situando-se em uma faixa de 1,6 a 8,5 mg L⁻¹. Exceto no verão que foram todos abaixo de 2,6 mg L⁻¹.

Conforme destacam Patil e Patil (2010), diminutos valores de OD são indícios fortes de contaminação por matéria orgânica. O OD não é considerado pela Portaria do MS como um parâmetro de potabilidade das águas, entretanto, para o MS (2006), são necessários teores mínimos de 2 a 5 mg L⁻¹ para manutenção da vida aquática aeróbia.

Figura 9 - Valores de Oxigênio Dissolvido na água de consumo humano.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

4.2 CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE CAPTAÇÃO DA ÁGUA

Após realizada uma verificação sobre as características da área dos doze poços, conforme o Apêndice 1, pode-se observar que dos doze poços apenas três são isolados,

os quais são na Localidade da Expocel, Linha Primeira e Poço Preto. Desses doze poços, três poços estão em contato com criações de bovinos, os quais são Taquarussu, Poço Preto e Encantado. De doze poços, nove possuem atividade agrícola em seu entorno. Quase todos os poços possuem cloração, a única localidade que não possui é na Trêmonia. A qualidade das tubulações é classificada como boa, e o tipo de tubulação utilizada é PVC ou ferro fundido. A manutenção dos poços é realizada a cada 15 dias, por serviço terceirizado e adição de cloro. A Prefeitura de Cerro Largo é responsável pela limpeza do entorno dos poços.

A localização dos poços pode ser visualizada na seguintes figuras no Poço do Encantado (Figura 10), Linha Primeira (Figura 11), Marreca (Figura 12), Poço Preto (Figura 13), Parque de Exposições (Figura 14), Ressaca da Trêmonia (Figura 15), Santa Bárbara (Figura 16), Santa Cruz (Figura 17), Santa Fé (Figura 18), Taquarussu (Figura 19), Trêmonia (Figura 20), Vila São Jorge (Figura 21).

Figura 10 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade do Encantado.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 11 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Linha Primeira.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 12 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Linha Marreca



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 13 – Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Poço Preto



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 14 - Poço de captação de água subterrânea localizado no Parque de Exposições



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 15 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Ressaca da Trêmonia



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 16 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Santa Bárbara



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 17 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Santa Cruz



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 18 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Santa Fé.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 19 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Taquarussu.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 20 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Trêmonia



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 21 - Poço de captação de água subterrânea localizado na comunidade da Vila São Jorge.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

A configuração hidrogeológica da área influi diretamente na ocorrência de poluentes nas águas subterrâneas. Quando o terreno não conta com cobertura vegetal natural ou seminatural e o plantio é feito sob o solo exposto a concentração de contaminantes, que podem ser maiores nas águas subterrâneas (NOLAN e STONER, 2000).

Os principais fatores de risco que podem vir a comprometer a qualidade das águas superficiais e subterrâneas em áreas agrícolas são os resíduos de agrotóxicos, os fertilizantes e os dejetos de animais utilizados como fertilizantes que são carregados pela água da chuva (ROHDEN et al., 2009).

Pode-se observar alguns problemas recorrentes, tais como, proximidade de locais de criação de bovinos, não apresentam isolamento e vedação adequados, o que pode colaborar para a infiltração de dejetos animais diretamente no local de captação, como também, a lixiviação de agrotóxicos e/ou pesticidas para a água subterrânea.

4.3 DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS

Foram analisados 18 agrotóxicos, sendo estes Atrazina, Azoxistrobina, Ciproconazol, Clomazona, Difenconazol; Epoxiconazol, Fipronil; Imazetapir, Malationa, Metsulfurom-metilico, Penoxsulam, Piraclostrobin, Pirimicarb, Profenofós, Propanil, Propiconazol, Simazina e Tiabendazol analisados por Cromatografia Líquida

Acoplada a Espectrometria de Massa em dois poços subterrâneos de abastecimento público do município de Cerro Largo.

4.3.1 Validação do método

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

O limites de quantificação do método foram determinados através da relação sinal ruído (S/R), sendo considerado os limites para cada analito, os valores 10 vezes a relação S/R. Esses foram inseridos como os menores níveis das curvas analíticas. Dessa forma, o método está em concordância com os parâmetros, as informações podem ser encontradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Validação do Método.

Composto	Massa Mon.	Modo ESI	Tempo de Retenção	Equação da curva de calibração	R²	R
Atrazina	216	+	3,8	$Y = (279769)x + (3,68319^{0,06})$	0,99717	0,99858
Atrazina D5	221	+	3,8	$Y = (379207)x + (1,0984^{0,06})$	0,99346	0,99718
Azoxistrobina	404	+	3,5	$Y = (330031)x + 6,59733^{0,06}$	0,99260	0,99629
Ciproconazol	292	+	4,4	$Y = (204979)x + 1,71711^{0,06}$	0,99626	0,99813
Clomazona	240	+	2,55	$Y = (129361)x + 2,90904^{0,06}$	0,99664	0,99832
Difenoconazol	406	+	7,2	$Y = (126035)x - 456794$	0,99686	0,99843
Epoxiconazol	330	+	4,8	$Y = (109895)x - 30997,2$	0,99689	0,99844
Fipronil	435	-	4,5	$Y = (40590,4)x - 428853$	0,99490	0,99745
Imazepir	290	+	2,9	$Y = (714570)x + 4,46486$	0,99704	0,99851
Malationa	331	+	4,2	$Y = (356100)x + 1,97352^{0,06}$	0,99280	0,99639
Metsulfuron	380	-	4,5	$Y = (1466,38)x - 27455,0$	0,99436	0,99718
Penoxsulam	482	-	3	$Y = (5371,60)x - 42102,4$	0,99609	0,99803
Piraclostrobina	388	+	6,1	$Y = (951805)x - 19666,7$	0,99215	0,99607
Pirimicarb	239	+	2,5	$Y = (723530)x + 8,17631^{0,06}$	0,99161	0,99579
Profenofos	373	+	3,7	$Y = (29474,8)x - 82452,4$	0,99683	0,99841
Propanil	219	+	6,1	$Y = (9509,29)x + 235997$	0,99370	0,99684
Propiconazol	342	+	9,1	$Y = (4,49577^{0,06})x + (5,06409^{0,06})$	0,99058	0,99528
Simazina	202	+	3,4	$Y = (257513)x + 1,09797^{0,06}$	0,99187	0,99593

Composto	Massa Mon.	Modo ESI	Tempo de Retenção	Equação da curva de calibração	R²	R
Tiabendazol	292	+	2,4	$Y=(121673)x+4,40634^{0,06}$	0,99473	0,99736

Legenda: Tempo de retenção: O primeiro e mais usado parâmetro para identificação dos compostos, que é descoberto com a injeção do padrão analítico. Massa Mon: Massa Monitorada.

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

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

Um método é considerado exato quando os valores de recuperação (equação 1) estão entre 70 -120 % e precisão (em termos de repetitividade) quando os valores RSD (Equação 2) forem menores que 20 %. A maioria dos agrotóxicos estudados apresentaram valores de recuperação entre 70 -120 % e RSD menor que 20 %, exceto fipronil que apresentou recuperações fora da faixa nos níveis 1 e 2 (168 e 126 %, respectivamente), metsulfurom-metílico no nível 2 (126 %) e azoxistrobina no nível 3 (61 %). Para determinar a precisão intermediária, foram comparados os resultados em dois dias diferentes, no nível 2. Os valores de RSD foram menores que 20% para maioria dos analitos, exceto para pirimicarbe (32), profenofós (23 %) e tiabendazol (25 %), no entanto, como no dia da validação, a variação foi menor que 20 % esses podem ser usados na quantificação.

Os cálculos foram feitos de acordo com a Equação (1) onde é expressa em porcentagem de recuperação.

$$R (\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \cdot 100 \quad (1)$$

Em que: C₁ = concentração determinada na amostra fortificada; C₂ = concentração determinada na amostra não fortificada; C₃ = concentração da fortificação

O valor numérico para avaliar a precisão, RSD%, foi calculado através da Equação (2).

$$RSD (\%) = \frac{s}{x_m} \cdot 100 \quad (2)$$

Em que: s = estimativa do desvio padrão absoluto; X_m = média de uma série de medidas (replicatas).

4.3.2 Determinação dos agrotóxicos nas amostras de água

Os resultados das análises realizadas para avaliar a contaminação das águas por agrotóxicos podem ser observados na Tabela 7 para o poço 1 e na Tabela 8 para o poço 2. Dos 18 compostos determinados, onze estiveram acima do limite de quantificação.

Tabela 7: Concentrações de agrotóxicos nas amostras de água coletadas no poço 1.

Composto ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Verão	Outono	Inverno	Primavera	P.C.	S.S.E.
					05/2017 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	320/2014 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Atrazina	ND	0,040	ND	0,050	2	-
Azoxistrobina	0,030	0,396	<LOQ	0,170	-	-
Ciproconazol	ND	ND	ND	ND	-	60
Clomazona	ND	ND	ND	ND	-	-
Difenoconazol	ND	ND	ND	ND	-	-
Epoxiconazol	ND	ND	ND	ND	-	18
Fipronil	0,211	ND	ND	0,085	-	1,2
Imazepir	ND	ND	ND	ND	-	1500
Malationa	ND	ND	ND	ND	-	-
Metsulfuron- metílico	0,374	<LOQ	0,557	<LOQ	-	60
Penoxsulam	1,729	0,648	ND	0,866	-	-
Piraclostrobina	ND	<LOQ	ND	ND	-	-
Pirimicarb	ND	ND	ND	ND	-	-
Profenofos	1,958	ND	ND	ND	60	-
Propanil	8,864	0,881	1,602	0,679	-	-
Propiconazol	ND	ND	ND	ND	-	-
Simazina	ND	ND	ND	ND	-	-
Tiabendazol	ND	ND	ND	ND	2	-

Legenda: (ND) Não detectado; (<LOQ) Menor que o Limite de Quantificação; (PRC) Portaria de Consolidação;(SES) Secretaria Estadual de Saúde;
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Tabela 8: Concentrações de agrotóxicos nas amostras de água coletadas no poço 2.

Composto ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Verão	Outono	Inverno	Primavera	P.C	S.S.E
					5/2017 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	320/2014 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Atrazina	ND	0,031	0,015	ND	2	-
Azoxistrobina	ND	0,143	0,068	0,013	-	-
Ciproconazol	0,110	ND	ND	ND	-	60
Clomazona	ND	ND	ND	ND	-	-
Difenoconazol	ND	ND	ND	0,029	-	-
Epoxiconazol	0,006	ND	ND	ND	-	18
Fipronil	ND	0,085	0,085	0,085	-	1,2
Imazepir	ND	ND	0,027	ND	-	1500
Malationa	0,649	ND	ND	ND	-	-
Metsulfuron-metilico	<LOQ	0,150	ND	<LOQ	-	60
Penoxsulam	0,374	0,063	0,063	1,231	-	-
Piraclostrobina	0,157	ND	<LOQ	ND	-	-
Pirimicarb	<LOQ	ND	ND	ND	-	-
Profenofos	ND	ND	ND	ND	60	-
Propanil	<LOQ	ND	ND	ND	-	-
Propiconazol	<LOQ	ND	ND	ND	-	-
Simazina	<LOQ	ND	ND	ND	-	-
Tiabendazol	ND	ND	ND	ND	2	-

Legenda: (ND) Não detectado; (<LOQ) Menor que o Limite de Quantificação; (PRC) Portaria de Consolidação; (SES) Secretaria Estadual de Saúde;
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

De todas as amostras, os analitos encontrados e quantificados de amostras foram penoxsulam (7 amostras), azoxistrobina (6 amostras), fipronil (5 amostras), atrazina (4 amostras), propanil (4 amostras), ciproconazol (1 amostra), difenoconazol (1 amostra), epoxiconazol (1 amostra), imazepir (1 amostra), malationa (1 amostra), metsulfuron-metilico (3 amostras), piraclostrobina (1 amostra), profenofos (1 amostra). As concentrações de agrotóxicos encontradas nas amostras variaram de 0,013 a 8,864 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo a maioria deles com classificação toxicológica moderadamente e altamente tóxico.

A maioria dos treze compostos detectados e quantificados são indicados para as principais culturas da região noroeste: soja, milho e em menor proporção trigo. A

principal exceção é o penoxulam que é indicado somente para o controle de inços no arroz, assim observa-se que este composto pode estar sendo utilizado em culturas não indicadas, pois não há cultivo de arroz na região (CABRERA et al., 2008). A presença desses agrotóxicos em água, exceto penoxulam, estão de acordo com esperado pela produção e levantamento do uso na região.

Pela Portaria de Consolidação N° 5/2017 do MS que estabelece parâmetros de potabilidade para águas de consumo humano, as concentrações de atrazina ($2 \mu\text{g L}^{-1}$) e profenofos ($60 \mu\text{g L}^{-1}$), encontradas em todas as amostras não se encontram acima do limite máximo permitido por esta legislação. Ao se comparar os resultados com o Decreto N° 320/2014 que dispõe os limites máximos permitidos para o ciproconazol ($60 \mu\text{g L}^{-1}$), epoxiconazol ($18 \mu\text{g L}^{-1}$), fipronil ($1,2 \mu\text{g L}^{-1}$), imazepir ($1500 \mu\text{g L}^{-1}$), metsulfuron-metilico ($60 \mu\text{g L}^{-1}$), e azostrobin, difenoconazol, malationa e penoxulam não possuem limite máximo de resíduos estabelecidos na legislação brasileira.

De acordo com a Diretiva 98/83 da Comunidade Econômica Europeia (EEC), as concentrações de agrotóxicos individuais em água destinada para consumo humano não devem ultrapassar $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que a quantidade máxima de todos os compostos em uma amostra não pode ser maior que $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Nesse sentido, observa-se que as amostras P1 e P2 da estação do verão estão fora dos padrões de água potável, o que representa serem amostras de água impróprias para consumo de acordo com esta legislação.

Salienta-se que todos compostos detectados estão abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira, mas a presença desses é um indício do aporte desses agrotóxicos nos mananciais, o que é preocupante, pois estes devem ser isentos de contaminação, uma vez que serão utilizados para captação e consumo após tratamento.

A água subterrânea não necessariamente pode estar contaminada, mas pode ser que a má qualidade das instalações superficiais esteja propiciando esta contaminação.

A limpeza ineficiente dos poços e a exposição dos mesmos ao ambiente pode estar relacionada com a presença de contaminação, o que pode alterar a qualidade da água (Paludo, 2010)

5 CONCLUSÃO

Por meio das análises realizadas na água de poços subterrâneos utilizada para abastecimento humano em doze comunidades rurais do município de Cerro Largo /RS, foi possível realizar uma comparação com a Portaria de Consolidação N° 5/2017 do MS, que estipula os valores máximos permissíveis de parâmetros físicos, químicos e biológicos, a fim de verificar a sua potabilidade.

Na comparação dos parâmetros analisados: cor, turbidez, pH, com os valores máximos permitidos pela Portaria de Consolidação N° 5/2017 do MS, constatou-se que o parâmetro cor foi o único que não apresentou nenhum valor acima do permitido pela legislação nas quatro estações. Para pH, apenas na Comunidade da Vila São Jorge, apresentou valores acima do estabelecido pela Portaria de Consolidação N° 5/2017 do MS. Já para o parâmetro turbidez, em 70 % das análises no outono os valores encontraram-se acima do limite que estabelece a Portaria de Consolidação do MS.

Para os demais parâmetros analisados, absorvância (λ - 254 nm); temperatura; OD; e condutividade elétrica, a Portaria de Consolidação N° 5/2017 do MS não estabelece parâmetros a serem considerados, entretanto, alguns desses parâmetros, como condutividade elétrica, de acordo com o que descrevem Drinan (2001), Von Sperling (2005) e WHO (2011) que trabalham no controle de qualidade da água, indicaram valores de 10 a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para o recomendado e que, podem indicar indiretamente, um ambiente impactado.

Os valores elevados para os parâmetros turbidez, condutividade elétrica, podem estar relacionados com a falta de proteção sanitária dos poços, bem como sua localização inadequada, nas proximidades de locais com atividades agropecuárias.

De acordo com o que foi diagnosticado a campo, sugere-se que sejam feitas as adequações necessárias nos poços utilizados para a captação de água subterrânea, a fim de minimizar a infiltração direta de solo e/ou poluentes. Devem ser instaladas lajes de vedação ao entorno do poço, ou nos locais onde já existem, as mesmas devem ser adequadas de acordo com o que estipula o Decreto N° 52.035/2014 do Governo do Estado do Rio Grande do Sul. Também deve-se estipular uma área de proteção ao entorno do local de captação, com o intuito de restringir o acesso de pessoas e/ou poluentes.

Já para as análises de agrotóxicos, para a validação dos métodos foram obtidos resultados satisfatórios. As curvas analíticas apresentaram valores de R maiores que 0,99

para as faixas de concentração necessárias às aplicações. Os valores de limite de detecção e de quantificação foram adequados para análise de agrotóxicos em água subterrânea.

Em relação aos valores máximos permitidos no Decreto Nº 320/2014 e na Portaria de Consolidação Nº 5/2017 do MS os métodos apresentaram valores adequados ao limite de quantificação praticável estipulado.

Durante a aplicação da metodologia para análise dos agrotóxicos, treze dos dezoito compostos selecionados foram detectados nas amostras, como: atrazina, azoxistrobina, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, fipronil, imazepir, malationa, metsulfuron-metilico, penoxsulam, piraclostrobina, profenofos, propanil. Estes foram detectados em concentrações em nível de $\mu\text{g L}^{-1}$. Dos dois poços onde foram realizadas as coletas, apresentaram poluição por agrotóxicos, pelo menos em uma estação do ano. Pode-se perceber que as concentrações dos agrotóxicos não apresentaram um perfil temporal, indicando que a poluição das águas subterrâneas parece estar relacionada com a frequência de aplicação, permeabilidade do solo, frequência de chuvas, entre outros.

Tendo em vista o uso de águas subterrâneas para abastecimento doméstico e a aplicação intensa de agrotóxicos no entorno da região das Missões, na cidade de Cerro Largo, os resultados desta pesquisa vem trazer subsídios para as autoridades locais no que diz respeito à exploração desses mananciais. O cenário do crescente uso de agrotóxicos, cuidados devem ser tomados para que essas concentrações encontradas não venham aumentar. Sabe-se que cada agricultor tem o direito de utilizar os agrotóxicos em suas plantações, dentro do recomendado, no entanto, é preciso evitar que o uso desses compostos venha a refletir em impactos que comprometam o bem-estar social e ambiental.

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

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Relatório do agrotóxico. Disponível em <http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_agrotoxico.asp>. Acesso em: março. 2018.
- ANVISA, B. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003.
- ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9.898: **Prevenção e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.
- ALVES, A. A. A. et al. **Performance of the fixed-bed of granular activated carbon for the removal of pesticides from water supply**. ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY, v. 26, p. 1-11, 2018.
- Associação brasileira de saúde coletiva. Atlas Socioeconômico, 2012. Disponível em: <<http://www.atlassocioeconomico.rs.gov.br/soja>>. Acesso em: 27 de março de 2018.
- BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. **A química dos agrotóxicos**. Química Nova na Escola, v. 34, n.1, p. 10-15, 2012.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Inspeção sanitária em abastecimento de água** / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. – Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 84 p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 08 Nov. 2018.
- CTESB. Companhia De Tecnologia De Saneamento Ambiental. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão .São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.
- CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, 2008.
- CALDAS, S.S. et al. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011.
- CCI. Centro de Controle de Intoxicações. **Intoxicações exógenas agudas por carbamatos, organofosforados, compostos biperidílicos e piretróides**, 1998. Disponível em: <<http://www.cvs.saude.sp.gov.br/zip/intoxicacoes%20agudas%20%20carbamatos%20e%20organoclorados.pdf>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2018.

Decreto nº 5.540 de 4 de maio 2005 . Estabelece definições e procedimentos sobre o controle de qualidade da água de sistemas de abastecimento e institui mecanismos e instrumentos para divulgação de informação ao consumidor sobre a qualidade da água para consumo humano. DOU 5 de maio 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Decreto/D5440.htm>. Acesso em 19 janeiro 2018.

DHOUIB, I. B. et al. Carbamates pesticides induced immunotoxicity and carcinogenicity in human: A review. **Journal of applied biomedicine**, v. 14, p.85–90, 2016.

ESTEVES, F. D. A. Fundamentos de Limnologia. **Interciência**, Rio de Janeiro, n. 2, 1998.

EUROPEAN UNION. Decision nº 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending. Directive 2000/60/EC. **Official Journal of the European Communities**, L331/1 - L331/5, 2001.

FÉLIX, F.F.; NAVICKIENE, S.; DOREA, H.S. Poluentes Orgânicos Persistentes (POP's) como Indicadores da Qualidade dos Solos. **Revista Fapese**, v. 3, n 2, 2007.

FERNANDES NETO, M. L. **Norma Brasileira de Potabilidade de Água**: Análise dos parâmetros agrotóxicos numa abordagem de avaliação de risco. Tese (Doutorado) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2010.173 f.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; ABAKERLI, R. B.; GOMES, M. A. F. Monitoramento de agrotóxicos e qualidade das águas em área de agricultura irrigada. (Nota Técnica). **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 11, n. 2, p. 245-250, 2005.

FLORES, A. V.; Ribeiro, J. N.; Neves, A. A.; Queiroz, E. L. R. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v. 7, n. 2, 2004.

GARCIA, E. G.; BUSSACOS, M. A.; FISHER, F. M. Impacto da legislação no registro de agrotóxicos de maior toxicidade no Brasil. **Revista Saúde Pública**, v. 39, n. 5, p. 832-9. 2005.

GAVRILESCU, M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. **Engineering in Life Sciences**, v. 5, n. 6, p. 497-526, 2000.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebutiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego Espreado, Ribeirão Preto-SP. **Pesticidas: Riscos Ecotoxicológicos e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p.65-76, 2001.

GREEN, D. G. **History of Canadian drinking water quality guidelines**. Canada, (comunicação pessoal), 2006.

GUARIROBA. Disponível em: < <http://www.aguasguariroba.com.br/qualidade-agua/>>. Acesso em: 08 de nov de 2018.

HEALTH CANADA. Water Quality: reports and publications. Guidelines for Canadian drinking water quality. **Chemical/Physical Parameters**. Disponível em: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/indexeng.php#tech_doc>. Acesso em: 10 de abril de 2018.

IRACE-GUIGAND, S.; AARON, J. J.; SCRIBE, P.; BARCELO, D. A comparison of the environmental impact of pesticide multiresidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 55, n. 7, p. 973-981, 2004.

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

KOMATZU, E.; VAZ, J. M. Otimização dos parâmetros de extração para determinação multiresíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 720-721, 2004.

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

KULINKINA, A. V.; PLUMMER, J. D.; CHUI, K. K. H.; KOSINSKI, K. C.; ADOMAKOAJE, T. et al. Physicochemical parameters affecting the perception of borehole water quality in Ghana. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 220, n. 6, p. 990-997, 2017.

Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União. 12 de jul. 1989. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm>. Acesso em 19 janeiro. 2018.

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

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: janeiro 2018.

IBGE Cidades. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm>>. Acesso em: janeiro 2018.

MARCHESAN, E et al. Rice herbicide monitoring in two Brazilian rivers during the rice growing season. **Science Agricultural**. (Piracicaba, Braz), v. 64, n. 2, p. 131-137, 2007.

MARQUES, J.F. Pesticidas na água potável: padrões de qualidade e princípio de precaução na legislação européia. **Caderno CRH**, Salvador, n. 24/25, p. 269-285, 1996.

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

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

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

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria MS nº 518**, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. 26 de mar. 2004. Diário Oficial da União no 59, de 26 mar. 2004, Seção 1, pág. 266 -70.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria MS nº2.914**, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimento de controle e qualidade da água para consumo humano e potabilidade. 12 de dez 2011. Diário Oficial da União no 59, de 12 de dez. de 2011, Seção 1, pág. 16

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria MS nº 5**, de 28 de setembro de 2017. Estabelece A qual dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade para consumo humano e seu padrão de potabilidade os 28 de setembro 2017. Diário Oficial da União no 59, de 30 de set 2017, Seção 1, pág. 444.

NOLAN, B. T.; STONER, J. D.; Nutrients in Groundwaters of the Conterminous United States, 1992–1995. **Environmental Science and Technology**, v. 34, p. 1156-1165, fev. 2000.

PALMA-SILVA, G.M. **Diagnóstico ambiental, qualidade da água e índice de depuração do Rio Corumbataí - SP**. 1999, 155 f. Dissertação (Mestrado em Manejo Integrado de Recursos) - Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1999.

PALUDO, Diego. **Qualidade da água nos poços artesianos do município de Santa Clara do Sul**. Trabalho de Conclusão de Curso.2010. 75 f. Monografia (Bacharel em Química Industrial). Univates, Lajeado, 2010.

- PATIL, V. T.; PATIL, P. R. Physicochemical Analysis of Selected Groundwater Samples of Amalner Town in Jalgaon District, Maharashtra, India. **E-Journal of Chemistry**. v. 7, n. 1, p. 111-116, 2010.
- PINOTTI, M. M. Z.; SANTOS, J. C. P. From the ancient times of the agriculture to the biological control in plants: a little of the history. **Ciência Rural**, v. 43, n. 10, p. 1797-1803, 2013.
- RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. A química dos agrotóxicos: impactos sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, v. 10, n. 14, p. 149-158, 2009.
- RIBEIRO, M.L. et al. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: Avaliação Preliminar, **Química Nova**, v. 30, p. 688-684, 2007.
- ROHDEN, F; ROSSI, E. M; SCAPIN, D; CUNHA, F. B; SARDIGLIA, C. U. Monitoramento microbiológico de águas subterrâneas em cidades do Extremo-Oeste de Santa Catarina. **Revista Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 6, p. 2199-2203. 2009.
- ROSANELI, C.F; RIBEIRO, C. L. A; ASSIS, L.; SILVA, M. T.; SIQUEIRA, E.J; A fragilidade humana diante da pobreza e da fome. **Rev. Bioética**, v. 23, p. 87-97, 2015.
- SCHREIBER, F.; AVILA, L. A.; SCHERNER, A.; MOURA, D. S.; HELGUEIRA, D. B. Plantas indicadoras de clomazone na fase vapor. **Ciência Rural**, v. 43, n. 10, 2013.
- SOARES, A.F.S. **Uso de agrotóxicos, contaminação de mananciais e análise da legislação pertinente: um estudo na região de Manhuaçu-MG**. 2011. 300 f. Tese (Doutor em Saneamento)- Universidade Federal de Minas Gerais, Curso de pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Belo Horizonte, 2011.
- SES. Secretaria de Saúde do Rio Grande do Sul. Decreto N° 320, de 28 de abril de 2014. Estabelece parâmetros adicionais de agrotóxicos ao padrão de potabilidade para substâncias químicas e vigilância da qualidade da água para consumo humano no RS.
- TOMIĆ, A. S.; ANTANASIJEVIĆ, D. RISTIĆ, M.; PERIĆ-GRUJIĆ, M.; POCAJT, V. A linear and non-linear polynomial neural network modeling of dissolved oxygen content in surface water: Inter- and extrapolation performance with inputs' significance analysis. **Science of the Total Environment**, v. 610-611, p. 1038-1046, 2017.
- UYGUNER, C. S.; SUPHANDAG, S. A.; KERC, A.; BEKBOLET, M. Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques. **Desalination**, v. 210, p. 183-193, 2007.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Waste disposal practices and their effects on groundwater**. Washington, DC: USEPA, 2014.
- VEIGA, M. M., Agrotóxicos: eficiência econômica e injustiça socioambiental. **Ciência e saúde coletiva**, v. 12, n. 1, 2007.

VIEIRA, M. G.; Steinke, G.; Arias, J. L. O.; Primel, E. G.; Cabrera, L. C. C. Avaliação da Contaminação por Agrotóxicos em Mananciais de Municípios da Região Sudoeste do Paraná. **REVISTA. VIRTUAL QUIMICA**, 2017.

VON SPERLING, M. Noções de qualidade das águas: parâmetros de qualidade da água. In: **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, 3. ed. Minas Gerais: UFMG. 2005, Cap. 1, p. 15-53.

ZUMACH, R. **Enquadramento de curso de água: Rio Itajaí-Açu e seus principais afluentes em Blumenau**, Blumenau, SC, 2003. 133 p. Dissertação (Mestrado em Eng. Ambiental). UFSC, Blumenau, SC. 2003.

APÊNDICE A – Bibliografia complementar

	Estrutura de isolamento dos poços	Animais (pecuária) que propicia o contato com a água	Presença de atividade agrícola junto ao poço de capação	Existência de desinfecção da água	Qualidade das tubulações	Tipos de tubulação	Coordenadas		Localização
							Longitude	Latitude	
Encantado	() Cerca ⁽¹⁾ (X) Nenhuma ⁽²⁾	(X) Sim () Não	() Sim (X) Não	(X) Sim () Não	() Ótima ⁽³⁾ (X) Boa ⁽⁴⁾ () Ruim ⁽⁵⁾	(X) Ferro (X) PVC	-54,6667	-28,1873	Potreiro com criação de bovinos, próximo a estrada, e próximo ao açude e próximo a residências.
Expocel	(X) Cerca ⁽¹⁾ ()Nenhuma ⁽²⁾	() Sim (X) Não	() Sim (X) Não	(X) Sim () Não	() Ótima ⁽³⁾ (X) Boa ⁽⁴⁾ () Ruim ⁽⁵⁾	() Ferro (X) PVC	-54,7469	-28,1395	Próximo a residências
Linha Primeira	(X) Cerca ⁽¹⁾ () Nenhuma ⁽²⁾	() Sim (X) Não	(X) Sim () Não	(X) Sim () Não	() Ótima ⁽³⁾ (X) Boa ⁽⁴⁾ () Ruim ⁽⁵⁾	() Ferro (X) PVC	54,7182	-28,1625	Lugar no Alto, próximo a estrada e central de triagem de resíduos.
Marreca	() Cerca ⁽¹⁾ (X) Nenhuma ⁽²⁾	() Sim (X) Não	(X) Sim () Não	(X) Sim () Não	() Ótima ⁽³⁾ (X) Boa ⁽⁴⁾ () Ruim ⁽⁵⁾	(X) Ferro (X) PVC	-54,7011	-28,1007	Salão comunitário
Poço Preto	(X) Cerca ⁽¹⁾ () Nenhuma ⁽²⁾	(X) Sim () Não	(X) Sim () Não	(X) Sim () Não	() Ótima ⁽³⁾ (X) Boa ⁽⁴⁾ () Ruim ⁽⁵⁾	(X) Ferro (X) PVC	-54,6870	-28,1828	Potreiro com criação de bovinos e distância aproximada de 10m de residências.

	Estrutura de isolamento dos poços	Animais (pecuária) que propicia o contato com a água	Presença de atividade agrícola junto ao poço de capação	Existência de desinfecção da água	Qualidade das tubulações	Tipos de tubulação	Coordenadas		Localização
							Longitude	Latitude	
Ressaca da Trêmonia	() Cerca ⁽¹⁾ (X) Nenhuma ⁽²⁾	() Sim (X) Não	(X) Sim () Não	(X) Sim () Não	() Ótima ⁽³⁾ (X) Boa ⁽⁴⁾ () Ruim ⁽⁵⁾	(X) Ferro (X) PVC	-54,7171	-28,1724	Próximo ao rio Ijuí e estrada
Santa Bárbara	() Cerca ⁽¹⁾ (X)Nenhuma ⁽²⁾	() Sim (X) Não	(X) Sim () Não	(X) Sim () Não	() Ótima ⁽³⁾ (X) Boa ⁽⁴⁾ () Ruim ⁽⁵⁾	(X) Ferro (X) PVC	-54,70715	-28,1224	Ao lado do salão comunitário
Santa Cruz	() Cerca ⁽¹⁾ (X)Nenhuma ⁽²⁾	() Sim (X) Não	(X) Sim () Não	(X) Sim () Não	() Ótima ⁽³⁾ (X) Boa ⁽⁴⁾ () Ruim ⁽⁵⁾	(X) Ferro (X) PVC	-54,7529	-28,1692	Ao lado salão comunitário e igreja
Santa Fé	() Cerca ⁽¹⁾ (X)Nenhuma ⁽²⁾	() Sim (X) Não	(X) Sim () Não	(X) Sim () Não	() Ótima ⁽³⁾ (X) Boa ⁽⁴⁾ () Ruim ⁽⁵⁾	(X) Ferro (X) PVC	-54,7744	-28,0937	Ao lado do salão comunitário
São Jorge	() Cerca ⁽¹⁾ (X)Nenhuma ⁽²⁾	() Sim (X) Não	() Sim (X) Não	(X) Sim () Não	() Ótima ⁽³⁾ (X) Boa ⁽⁴⁾ () Ruim ⁽⁵⁾	() Ferro (X) PVC	-54,7245	-28,1423	Residências e lajeado
Taquarussu	() Cerca ⁽¹⁾ (X)Nenhuma ⁽²⁾	(X) Sim () Não	(X) Sim () Não	(X) Sim () Não	() Ótima ⁽³⁾ (X) Boa ⁽⁴⁾ () Ruim ⁽⁵⁾	(X) Ferro (X) PVC	-54,7135	-28,1701	Potreiro
Tremônia	() Cerca ⁽¹⁾ (X)Nenhuma ⁽²⁾	() Sim (X) Não	(X) Sim () Não	() Sim (X) Não	() Ótima ⁽³⁾ (X) Boa ⁽⁴⁾ () Ruim ⁽⁵⁾	(X) Ferro () PVC	-54,70636	-28,2090	Lugar plano, proximidade de escola, quadra de futebol

Nota: (1): cercado com arame fãrpado, (3) tubulação sem rompimento ou vazamento aparente, (4) boas condições, mas observa-se que tem um bom tempo de tubulação, (5) péssimas condições de tubulações.

