



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

GRACIANA DARLEI KERKHOFF

**AVALIAÇÃO INTEGRADA DE QUALIDADE DA ÁGUA E DE MULTIRESÍDUOS
DE AGROTÓXICOS DO RIO IJUÍ NO MUNICÍPIO DE CERRO LARGO/RS**

CERRO LARGO/RS

2020

GRACIANA DARLEI KERKHOFF

**AVALIAÇÃO INTEGRADA DE QUALIDADE DA ÁGUA E DE MULTIRRESÍDUOS
DE AGROTÓXICOS DO RIO IJUÍ NO MUNICÍPIO DE CERRO LARGO/RS**

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

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

Coorientadora: Prof^a. Dra. Liziara da Costa Cabrera.

CERRO LARGO

2020

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Kerkhoff, Graciana Darlei
AVALIAÇÃO INTEGRADA DE QUALIDADE DA ÁGUA E DE
MULTIRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS DO RIO IJUÍ NO MUNICÍPIO DE
CERRO LARGO/RS. / Graciana Darlei Kerkhoff. -- 2020.
87 f.:il.

Orientadora: Doutora em Engenharia Ambiental Alcione
Aparecida de Almeida Alves

Co-orientadora: Doutora em Química Analítica Lizziara
da Costa Cabrera

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro
Largo, RS, 2020.

I. Alves, Alcione Aparecida de Almeida, orient. II.
Cabrera, Lizziara da Costa, co-orient. III. Universidade
Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

GRACIANA DARLEI KERKHOFF

**AVALIAÇÃO INTEGRADA DE QUALIDADE DA ÁGUA E DE MULTIRESÍDUOS
DE AGROTÓXICOS DO RIO LUÍ NO MUNICÍPIO DE CERRO LARGO/RS**

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

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

17/12/2020

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Alcione A. A. Alves - UFFS

Orientadora



Prof. Dra. Liziara da Costa Cabrera - UFFS

Coorientadora



Prof. Dra. Aline Raquel Müller Tones

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me guiar, proteger e me dar forças pra seguir em frente sempre, aos meus pais Ivo e Ivone, meus irmãos Rosângela, Márcio e Cristóferon, meus sobrinhos Vinícius e Bruno, aos cunhados Cândido e Fabiane e aos demais familiares.

À Universidade Federal da Fronteira Sul por proporcionar local e estrutura de estudos.

À professora orientadora Alcione Aparecida de Almeida Alves, à co-orientadora Liziara da Costa Cabrera e aos demais professores que se dedicaram para que os trabalhos fossem realizados da melhor forma.

Aos técnicos de laboratório pelo auxílio prestado na separação de materiais, reagentes e preparo de equipamentos para que as diversas análises pudessem ser realizadas.

Ao colega Júnior Isaías Hoffmann pelo auxílio nas coletas e análises e às colegas Jaíne Gabriela Frank e Jaqueline Luana Caye pelo auxílio nas atividades de laboratório.

Ao MCTIC/CNPq pelo financiamento da pesquisa conforme chamada Universal MCTIC/CNPq n° 28/2018 referente ao Projeto – Reator de leito fixo com energia solar fotovoltaica empregado na remoção de agrotóxicos da água de abastecimento público rural.

Aos inúmeros amigos feitos durante a graduação por proporcionar alegrias e compartilhar conhecimentos.

Às demais pessoas, embora, mesmo com nomes não citados sabem que de alguma forma auxiliaram para que as atividades acadêmicas pudessem ser realizadas e torceram pela minha graduação, a vocês tenho imensa gratidão.

Um abraço carinhoso e a todos muito obrigada!

RESUMO

Atualmente o lançamento de efluentes, a drenagem de áreas contaminadas e a utilização de agrotóxicos são importantes fontes de contaminação das águas superficiais. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade da água e identificar a presença de multiresíduos de agrotóxicos em cinco pontos de amostragem ao longo do Rio Ijuí, no trecho do Município de Cerro Largo/RS. Foram considerados parâmetros estabelecidos na Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n° 357/2005, tais como absorvância UV ($\lambda - 254 \text{ nm}$), coliformes totais Positivo/negativo (P/N), coliformes *Escherichia Coli* (P/N), condutividade elétrica ($\mu\text{s cm}^{-1}$), cor aparente (uH), oxigênio dissolvido (OD) (mg L^{-1}), nitrato (mg L^{-1}), pH, sólidos sedimentáveis (mg L^{-1}), turbidez (uT), temperatura ($^{\circ}\text{C}$), e por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massa (CLAE-EM) foram determinados 24 compostos agrotóxicos. Foram realizadas 4 coletas de água superficial, condizentes à estação do verão (18/03/2019), outono (30/04/2019), inverno (02/07/2019) e primavera (23/10/2019), em cinco pontos de amostragem. Os resultados referentes aos parâmetros físico-químicos apresentaram valores de turbidez superiores aos Valores Máximos Permitidos (VMP) previstos na Resolução CONAMA n° 357/2005 na estação do Verão, no ponto CB. Os valores dos demais parâmetros físico-químicos estavam de acordo, ou não foram estabelecidos VMP pela resolução. Em relação aos parâmetros microbiológicos foi identificada a presença de coliformes totais e *Escherichia coli* em 100% das amostras analisadas. Foram detectados, acima do Limite de Quantificação do método (LQm) em no mínimo uma das análises os multiresíduos de agrotóxicos, atrazina, azoxistrobina, ciproconazol, difenoconazol, fipronil, imazetapir, malationa, penoxsulam, pirazossulfurom, profenofós e trifloxistrobina. Dentre os agrotóxicos determinados, a Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelece VMP para a atrazina, a malationa e a simazina. Nos pontos onde houve quantificação de resíduos de atrazina e simazina, os valores se encontraram dentro do VMP. No entanto, os resultados obtidos para malationa nos pontos PO e SC, na estação do verão não atenderam os limites estabelecidos pela resolução. Embora em sua maioria, os parâmetros determinados atenderam os VMP da Resolução CONAMA n° 357/2005 é pertinente ressaltar que um monitoramento contínuo, bem como a análise de maior número de parâmetros é fundamental para determinar com precisão a qualidade da água do Rio Ijuí.

Palavras-chave: Águas Superficiais. Monitoramento. Padrões de Qualidade.

ABSTRACT

Currently the release of effluents, the drainage of contaminated areas and the use of pesticides are important sources of contamination of surface waters. In this sense, the objective of this work was to determine the quality of the water and to identify the presence of multiresidue of pesticides in five sampling points along the Ijuí River, in a stretch of the Municipality of Cerro Largo/RS. In the Resolution of the National Environment Council (CONAMA) n° 357/2005, such as UV absorbance (λ - 254 nm), positive/negative total coliforms (P/N), *Escherichia Coli* coliforms (P/N), electrical conductivity ($\mu\text{s cm}^{-1}$), apparent color (uH), dissolved oxygen (OD) (mg L^{-1}), nitrate (mg L^{-1}), pH, sedimentable solids (mg L^{-1}), turbidity (uT), temperature ($^{\circ}\text{C}$), and by means of High Performance Liquid Chromatography coupled to a Mass Spectrometer (HPLC-MS) 24 pesticide compounds were determined. Four surface water collected were carried out, corresponding to the summer (03/18/2019), autumn (04/30/2019), winter (07/02/2019) and spring (10/23/2019), at five sampling points. The results referring to the physical-chemical parameters showed turbidity values higher than the Maximum Allowable Values (MAV) foreseen in CONAMA Resolution n° 357/2005 in the summer season, at the point CB, the values of the other physical-chemical parameters were accordingly, or MAVs were not established by the resolution. Regarding microbiological parameters, the presence of total coliforms and *Escherichia coli* was identified in 100% of the analyzed samples. Were detected, above the method limit of quantification (LOQm) in at least one of the analyzes, the multiresidues of pesticides, atrazine, azoxystrobin, cyproconazole, difenoconazole, fipronil, imazetapyr, malathione, penoxsulam, pyrazosulfuron, profenophos and trifloxystrobin. Among the pesticides determined, CONAMA Resolution n° 357/2005 establishes MAV for atrazina, malathion and simazine. At the points where there was quantification of atrazine and simazina residues in the water samples from the Ijuí River, the values were within the MAV established by the resolution. However, the results obtained for malationa at PO and SC points, in the summer season and for atrazine, did not meet the limits established by the resolution. Although, in the majority, the parameters determined met the MAV of CONAMA Resolution n° 357/2005, it is pertinent to emphasize that continuous monitoring, as well as the analysis of a greater number of parameters, is fundamental to accurately determine the water quality of the Ijuí River.

Keywords: Surface Waters. Monitoring. Standards parameters.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fontes de poluição das águas superficiais.....	24
Figura 2 – Dinâmica dos esgotos até os recursos hídricos por meio da drenagem urbana.	25
Figura 3 – Área de estudos e pontos de amostragem.	43
Figura 4 – Pontos de amostragem das estações primavera e verão.	44
Figura 5 – Pontos de amostragem das estações outono e inverno.....	44
Figura 6 – Conjunto de equipamento para filtração da amostra de água por membrana.	50
Figura 7 – Sistema para extração em fase sólida.....	51
Figura 8 – Cromatógrafo líquido de alta eficiência e espectrômetro de massa.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos para águas de Classe 2.	37
Tabela 2 – Limites de agrotóxicos em águas superficiais conforme Resolução CONAMA n° 357/2005.	38
Tabela 3 – Principais cultivares da Região das Missões.	41
Tabela 4 – Médias meteorológicas mensais para Cerro Largo.	42
Tabela 5 – Parâmetros de qualidade das águas superficiais do Rio Ijuí analisados.	46
Tabela 6 – Multiresíduos analisados, classe, grupo químico e classificação toxicológica de cada agrotóxico.	48
Tabela 7 – Gradiente de eluição da fase móvel.	52
Tabela 8 – Absorvância UV (λ – 254 nm) das amostras do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.	54
Tabela 9 – Coliformes totais das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.	55
Tabela 10 – Coliformes <i>Escherichia Coli</i> das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.	56
Tabela 11 – Condutividade elétrica das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.	57
Tabela 12 – Cor aparente das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.	58
Tabela 13 – Nitrato nas amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.	59
Tabela 14 – Oxigênio dissolvido das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.	59
Tabela 15 – Valor de pH das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.	61
Tabela 16 – Salinidade das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.	61
Tabela 17 – Sólidos sedimentáveis das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.	62
Tabela 18 – Temperatura das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.	63

Tabela 19 – Turbidez das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.....	64
Tabela 20 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo nas estações da Primavera e do Verão.....	66
Tabela 21 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo nas estações do Outono e Inverno.	67

LISTA DE QUADROS

Quadro 1– Alguns dos principais parâmetros que influenciam na classificação e qualidade das águas superficiais.....	21
Quadro 1– Alguns dos principais parâmetros que influenciam na classificação e qualidade das águas superficiais.....	22
Quadro 2 – Práticas de manejo e gerenciamento do solo e as implicações com relação aos recursos hídricos.	27
Quadro 3 – Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos.	28
Quadro 4 – Categoria toxicológica dos agrotóxicos.....	32
Quadro 5 – Principais categorias, grupo químico, tipos de agrotóxicos e classificação toxicológica.	34
Quadro 6 – Caracterização geral da área de estudo.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional das Águas
APHA	Associação Americana de Saúde Pública, do inglês <i>American Public Health Association</i>
APP	Área de Preservação Permanente
BHC	Hexaclorobenzeno
CB	Ponto 4, referente a amostra coletada próximo da Linha Caçador Baixo
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CG-DCE	Cromatografia Gasosa com Detector por Captura de Elétrons
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrometria de Massa
CLAE-EM	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massas
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DDD	Diclorodifenildicloroetano
DDE	Diclorodifenildicloroetano
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
EFS	Extração em Fase Sólida
ESI	Ionização por <i>Electrospray</i>
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FEE	Fundação de Economia e Estatística
FI	Ponto 5, referente a amostra coletada próximo ao denominado Fundão Ijuí
FEPAGRO	Secretaria da Agricultura, Pecuária e Agronegócio
GUS	Índice de Vulnerabilidade de Águas Subterrâneas, do inglês <i>Groundwater Ubiquity Score</i>
HPLC-MS	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a espectrometria de massas, do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
INCA	Instituto Nacional do Câncer
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
IQA	Índice de Qualidade da Água
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

KH	Lei de Henry
Koc	Coefficiente de Partição de Carbono Orgânico
Kow	Coefficiente de partição octanol-água
LQm	Limite de Quantificação do método
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MON	Matéria Orgânica Natural
MS	Ministério da Saúde
NA	Não Apresenta
ND	Não Detectado
OD	Oxigênio Dissolvido
pH	Potencial Hidrogeniônico
PCH's	Pequenas Centrais Hidrelétricas
PO	Ponto 2, referente a amostra coletada próximo da ponte
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
PTFE	Politetrafluoretileno
RHN	Rede Hidrometeorológica Nacional
SA	Solubilidade em água
SC	Ponto 3, referente a amostra coletada próximo da Linha Santa Cruz
SEMA	Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Infraestrutura
SNS	Secretaria Nacional de Saneamento
SWAT	Ferramenta de avaliação de solo e água, do inglês <i>Soil and Water Assessment Tool</i>
TA	Ponto 1, referente a amostra coletada próximo da Linha Taquarussu
t _{1/2}	Tempo de meia vida
UHE's	Usinas Hidrelétricas
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
UV	Ultravioleta
VMP	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVO	17
1.1.1	Objetivo geral	18
1.1.2	Objetivo específico.....	18
1.2	JUSTIFICATIVA	18
2	REVISÃO DA LITERATURA	20
2.2	ASPECTOS QUALITATIVOS E QUANTITATIVOS DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS.....	20
2.3	CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS	22
2.3.1	Principais fontes de contaminação das águas superficiais.....	23
2.3.2	Principais mecanismos de transporte de esgoto e de agrotóxicos dos solos às águas superficiais.....	25
2.3.3	Presença de agrotóxicos em águas superficiais.....	28
2.3.4	Efeitos deletérios dos agrotóxicos à biota.....	31
2.4	LEGISLAÇÕES AMBIENTAIS BRASILEIRAS RELACIONADAS A MANUTENÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS	35
2.4.1	Limites dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos para corpos hídricos superficiais	36
3	METODOLOGIA	39
3.1	DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	39
3.1.1	Pontos de amostragem	42
3.2	PROCEDIMENTOS DE COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS	45
3.3	PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	45
3.3.1	Determinação dos parâmetros de qualidade da água	45
3.3.2	Determinação de multiresíduos de agrotóxicos	46
3.3.3	Preparo das amostras.....	50
3.3.4	Condições do sistema CLAE-EM e análise cromatográfica.....	51
3.3.5	Validação do método para análise de resíduos de agrotóxicos em amostra de água.....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS DA QUALIDADE DA ÁGUA.....	54
4.1.1	Absorvância UV.....	54

4.1.2	Coliformes totais e <i>Escherichia Coli</i>	55
4.1.3	Condutividade elétrica	57
4.1.4	Cor aparente	57
4.1.5	Nitrato.....	58
4.1.6	Oxigênio dissolvido.....	59
4.1.7	pH.....	60
4.1.8	Salinidade	61
4.1.9	Sólidos sedimentáveis	62
4.1.10	Temperatura	63
4.1.11	Turbidez	64
4.2	DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE MULTIRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS	65
4.2.1	Determinação de multiresíduos de agrotóxicos	65
4.2.1.2.1	Estação Primavera	70
4.2.1.2.2	Estação Verão.....	71
4.2.1.2.3	Estação Outono	73
4.2.1.2.4	Estação inverno	74
5	CONCLUSÃO	77
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICE I – APRESENTAÇÃO SINTETIZADA DOS RESULTADOS DE MULTIRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS	86

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural muito importante para qualquer tipo de vida, possui usos múltiplos, principalmente na agricultura, indústria, dessedentação animal, transporte, geração de energia e o consumo humano, sendo este o uso mais nobre. É um recurso fundamental na produção de bens e serviços, dentre eles, alimentos, energia e manufaturados (ANA, 2018).

Segundo a Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO, 2017), o destino da maior parte (70%) da água extraída no Brasil e no mundo todo é para a agricultura, prioritariamente para a irrigação. Em termos de disponibilidade hídrica o Brasil é privilegiado, porém a maior parte da água está disponível na Amazônia, onde a concentração populacional é menor comparado com os demais estados (ANA, 2018).

Segundo o mesmo autor, a disponibilidade hídrica desigual no território brasileiro, o uso da água nas atividades econômicas, as condições naturais, como regime de chuvas, escoamento superficial, geologia, cobertura vegetal ou interferências antrópicas relacionadas a despejos de efluentes domésticos, industriais e manejo inadequado dos solos afetam a qualidade da água.

Conforme o Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB, 2009), a principal fonte de contaminação de águas superficiais no Brasil é por meio do lançamento de esgotos e agrotóxicos, que segundo Peres e Moreira (2003), estão dentre os principais poluentes do solo e das águas superficiais.

De acordo com a UNESCO (2017), a forma que este recurso está sendo utilizado é considerada insustentável e a qualidade da água no mundo todo está cada vez mais ameaçada à medida que a população humana cresce e as atividades agrícolas e industriais aumentam.

O crescimento populacional faz com que a demanda de alimentos e energia também aumente, acarretando em maior consumo de água. Segundo a UNESCO (2015), estima-se que a demanda hídrica mundial aumente até 2050 em 55% para suprir as necessidades da agricultura, indústria e expansão dos sistemas municipais de abastecimento.

Na agricultura, o Brasil se destaca como um dos principais produtores e exportadores de açúcar, milho e soja, somente a soja ocupa uma área de 30 milhões de hectares. Também se destaca pela exportação de celulose, café cru em grão, farelo de soja, carne de frango, carne bovina e pelo plantio de diversos outros cultivos (BOMBARDI, 2017). A fração de produção agrícola do Rio Grande do Sul (RS) também é reconhecida historicamente. Conforme a Fundação de Economia e Estatística (FEE, 2015), o RS oferece diversos produtos agrícolas como arroz, trigo, aveia, fumo, soja, milho, a criação de suínos, frango, leite e ovos.

Toda essa extensiva produção demandou uso de agrotóxicos e resultou para o Brasil, nos anos de 2012 e 2014 um consumo médio de 8,33 kg ha⁻¹. Nesses anos as regiões do Centro-Oeste, seguida da região Sul e Sudeste respectivamente se destacaram pelo maior consumo anual de agrotóxicos (BOMBARDI, 2017), e no ano de 2017, para o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2018), os maiores consumidores foram a região Sudeste, seguido do Sul e Centro-Oeste, respectivamente.

Todavia, segundo Peres e Moreira (2003), os agrotóxicos acabam por vezes, durante a aplicação nas lavouras atingindo “não-alvos” ocasionando a contaminação do ambiente e provocando desequilíbrios ambientais. De acordo com a Lei Federal nº 7.802/1989, atualmente alterada pela Lei Federal nº 9.974/2000, define que agrotóxicos são substâncias e produtos empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

Conforme Soares (2011), os agrotóxicos podem chegar até os recursos hídricos por meio do descarte e lavagem incorreta das embalagens, através da lixiviação, erosão dos solos contaminados ou escoamento superficial. Sua mobilidade depende principalmente das características dos agrotóxicos utilizados, do solo, das condições ambientais e do relevo.

No Brasil as Resoluções do CONAMA nº 357/2005 e nº 430/2011 estabeleceram a classificação, as condições e padrões da qualidade das águas superficiais, bem como os VMP de compostos inorgânicos e orgânicos, e dentre estes, os compostos agrotóxicos.

Assim sendo, o monitoramento das águas superficiais com relação aos padrões de qualidade das águas é importante, pois conforme o Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2006), as alterações da qualidade da água devido a interferências humanas, como o lançamento de esgotos domésticos não tratados, áreas de intensa atividade industrial e agrícola e, em especial o potencial poluidor associado à utilização de agrotóxicos em áreas de agricultura intensa, acarretam em problemas relacionados aos usos da água. Tendo em vista ainda, que a Resolução CONAMA nº 357/2005 preconiza que, o controle da poluição dos recursos hídricos está relacionado diretamente com a proteção da saúde, garantia do meio ambiente ecologicamente equilibrado e da melhoria da qualidade de vida.

1.1 OBJETIVO

Os objetivos foram norteados em geral e específicos.

1.1.1 Objetivo geral

Analisar a qualidade da água referente a parâmetros físico, químicos, microbiológicos e determinar a quantificação de multiresíduos de agrotóxicos em cinco pontos de amostragem em um trecho do Rio Ijuí, no município de Cerro Largo/RS.

1.1.2 Objetivo específico

Analisar os parâmetros absorvância UV ($\lambda - 254 \text{ nm}$), coliformes totais (positivo/negativo) e coliformes termotolerantes (*Escherichia Coli*) (positivo/negativo), cor aparente (uH), condutividade elétrica ($\mu\text{s cm}^{-1}$), potencial Hidrogeniônico (pH), nitrato (mg L^{-1}), temperatura ($^{\circ}\text{C}$), turbidez (uT), sólidos sedimentáveis (mg L^{-1}) e OD (mg L^{-1}), nos pontos amostrais Linha Taquarussu (TA), Ponte (PO), Linha Santa Cruz (SC), Linha Caçador Baixo (CB) e Fundão Ijuí (FI), em um trecho do Rio Ijuí.

Analisar multiresíduos de agrotóxicos: 2,4-D, atrazina, azoxistrobina, bentazona, carbofurano, ciproconazol, clomazona, difenoconazol, epoxiconazol, fipronil, imazapique, imazetapir, malationa, metsulfurom-metílico, penoxsulam, piraclostrobina, pirazossulfurom, pirimicarbe, profenofós, propiconazol, simazina, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina nas águas do Rio Ijuí, no município de Cerro Largo/RS, por meio da técnica analítica de CLAE-EM.

Avaliar os resultados obtidos em termos de atendimento aos VMP estabelecidos na Resolução CONAMA n° 357/2005 e n° 430/2011 e, a Lei Estadual n° 10.530/1994 que dispõe sobre o enquadramento dos corpos de água em classes de uso e conservação.

1.2 JUSTIFICATIVA

O monitoramento das águas no tocante a parâmetros físicos e microbiológicos, bem como parâmetros químicos relacionados aos multiresíduos de agrotóxicos são importantes nos estudos dos possíveis efeitos negativos associados a contaminação das águas superficiais e suas fontes de contaminação (RODRIGUES, 2016). O monitoramento também fomenta informações para o atendimento as legislações vigentes, sendo este, um mecanismo que possibilita identificar problemas com a qualidade das águas superficiais e a posteriori, auxiliar na busca de alternativas para soluções de melhorias relacionadas à qualidade do meio ambiente e da vida dos seres humanos (ANA, 2011).

Atualmente não existem informações referentes ao monitoramento de agrotóxicos em todos os corpos hídricos passíveis de poluição/contaminação por estes compostos. Deste modo, compostos persistentes, tóxicos e amplamente utilizados, tais como os agrotóxicos devem receber atenção prioritária em estudos de monitoramento ambiental (RODRIGUES, 2016). Consequentemente, o monitoramento da água contribui para determinar a sua qualidade, bem como a classe de enquadramento atual das águas superficiais (ANA, 2011).

Assim, este trabalho se justifica pela necessidade de monitoramento das águas superficiais para fins de identificação das principais fontes de poluição/contaminação destes recursos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 RECURSOS HÍDRICOS

O aumento na demanda dos recursos hídricos para suprir as necessidades humanas por vezes tem sido ainda mais oneroso devido a necessidade de tratamento das águas, ocasionado pela crescente redução da qualidade dos recursos hídricos. Segundo o Relatório Mundial das Nações Unidas (UNESCO, 2015), o despejo de efluentes domésticos e industriais e o escoamento superficial de áreas agrícolas contaminadas estão acima da capacidade de autodepuração dos recursos hídricos, comprometendo a qualidade da água e podendo em alguns casos impedir sua utilização.

2.2 ASPECTOS QUALITATIVOS E QUANTITATIVOS DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

Para a UNESCO (2017), a disponibilidade dos recursos hídricos está diretamente relacionada com a qualidade da água, uma vez que a poluição pode impedir seus diversos usos. No mundo o principal uso da água é destinado para a agricultura, que realiza 70% do total de captação. A ANA (2018) afirmou que o Brasil tem a mesma característica de consumo mundial, sendo a maioria consumida na agricultura para a irrigação, seguido do abastecimento urbano, indústrias, abastecimento rural, termelétrica e dessedentação animal.

No Brasil, a qualidade da água superficial é monitorada, dentre outros, pela Rede Hidrometeorológica Nacional (RHN). Em 2017, a rede já continha mais de 21 mil estações entre pluviométricas e fluviométricas em todo território nacional, e monitorou parâmetros como pH, temperatura, OD, turbidez e condutividade elétrica, por meio de sondas multiparamétricas (ANA, 2018).

Segundo o PROSAB (2009), o monitoramento da qualidade da água está relacionado com o conhecimento dos constituintes presentes na água. Conseqüentemente, o conjunto de padrões de qualidade das águas serve para subsidiar o enquadramento do corpo hídrico e, eventuais interações entre as substâncias devem ser monitoradas pelo Poder Público, não podendo conferir às águas características capazes de causar efeitos letais ou alteração de comportamento, nem restringir os usos previstos. Portanto a água deve atender aos níveis de qualidade de modo que assegure seus usos preponderantes a fim evitar danos a animais e aos seres humanos (BRASIL, 2005).

De acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005, as águas superficiais são classificadas como doces, salobras ou salinas, onde a saúde e o bem-estar humano, bem como, o equilíbrio ecológico aquático não devem ser deteriorados pela qualidade das águas. Da mesma forma, as águas doces, salinas e salobras também recebem uma classificação segundo a qualidade requerida, podendo ser enquadrada como Classe Especial, Classe 1, Classe 2, Classe 3 e Classe 4 (BRASIL, 2005).

No Quadro 1 estão descritos os principais parâmetros que influenciam na classificação e determinação da qualidade das águas superficiais.

Quadro 1– Alguns dos principais parâmetros que influenciam na classificação e qualidade das águas superficiais.

Parâmetro	Descrição	Referência
Coliformes	Coliformes termotolerantes além de estarem presente nas fezes humanas e de animais homeotérmicos, ocorrem em solos, plantas ou outras matrizes ambientais que não tenham sido contaminados por material fecal.	Brasil (2005)
Coliformes <i>Escherichia coli</i>	É um indicador de contaminação exclusivamente fecal, utilizada como padrão de qualidade microbiológica das águas superficiais destinadas ao abastecimento público, recreação, irrigação e a piscicultura.	CETESB (2018)
Condutividade elétrica	Expressa a capacidade da água em conduzir corrente elétrica e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água e, portanto, é uma medida indireta da concentração de poluentes.	CETESB (2018)
Cor aparente	É referente aos sólidos dissolvidos na água, sua presença por causas naturais pode ser devido a decomposição da matéria orgânica, presença de ferro e manganês. Quando ocorre, devido ações antrópicas é por despejo de resíduos industriais e esgoto doméstico.	Von Sperling (2007)
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	É medida pela quantidade de oxigênio dissolvido consumido pelos microrganismos para a estabilização da matéria orgânica presente nesse ambiente. De forma indireta retrata o teor de matéria orgânica nos esgotos ou corpos d'água.	CETESB (2018)
Temperatura	É de grande importância por interferir em reações físicas, químicas e biológicas. Em geral o aumento da temperatura de 0 a 30 °C causa a diminuição da viscosidade, tensão superficial, calor específico, constante de ionização e calor latente.	CETESB (2018)
Fósforo	É essencial para o crescimento de organismos decompositores de matéria orgânica, entretanto interfere no crescimento das algas e quando disponível em abundância pode produzir o crescimento exagerado destas e causar a eutrofização nos corpos hídricos.	Von Sperling (2005)
Nitrogênio	A série de Nitrogênio Total Kjeldahl compreende o nitrogênio orgânico e o nitrogênio amoniacal. Pode ser encontrado na forma orgânica, amoniacal, nitrato e nitrito. Podem estar presente no meio aquático naturalmente ou devido a despejos de esgotos, excrementos de animais e fertilizantes. Sua determinação fornece informações sobre estágios de poluição dos corpos hídricos.	CETESB (2018); Von Sperling (2005)

(continua)

Quadro 2– Alguns dos principais parâmetros que influenciam na classificação e qualidade das águas superficiais.

(continuação)

Turbidez	Pode demonstrar a presença de materiais em suspensão e impedir a passagem da luz na água. A origem natural está relacionada a presença de partículas de rochas, argila, silte, algas e outros microrganismos, quando ocasionada por ações antropogênicas é devido ao despejo de efluentes domésticos, industriais e a erosão.	Von Sperling (2007)
Salinidade	A salinidade nas águas naturais está vinculada à presença de sais minerais dissolvidos formados por ânions de cloreto, sulfato e bicarbonato e cátions como cálcio, magnésio, potássio e sódio, também pode estar associada a concentração de sólidos totais dissolvidos	Libâno (2010)
Sólidos sedimentáveis	Sólidos sedimentáveis pertencem ao grupo de sólidos suspensos, podem servir de suporte para bactérias nitrificantes, de abrigo a microrganismos patogênicos e substrato rico em nutrientes, além de causar influência sobre parâmetros como a turbidez.	Libâno (2010)
Oxigênio dissolvido (OD)	Representa o grau de poluição da água, baixas concentrações de OD representam águas poluídas, enquanto concentrações elevadas indicam água limpa, conseqüentemente os níveis de OD indicam a capacidade de um corpo d'água em manter a vida aquática.	Libâno (2010)
pH	O pH influencia sobre diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente num corpo hídrico, podendo afetar a fisiologia de diversas espécies, representando um parâmetro muito importante em estudos de saneamento ambiental. Outro efeito devido determinadas condições do pH é a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados ou a solubilidade de nutrientes.	CETESB (2018)

Fonte: elaborado pela autora, 2020.

Portanto, a manutenção da qualidade das águas superficiais está relacionada, dentre outros, às concentrações dos parâmetros descritos no Quadro 1, os quais devem ser monitorados, pois contribuem diretamente com as questões de saúde ambiental e humana, refletem as condições de qualidade dos corpos hídricos do local monitorado (PROSAB, 2009), e servem de indicador de qualidade hídrica.

2.3 CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

Segundo a Lei Federal nº 9.605/1998 é crime causar poluição de qualquer natureza em níveis capazes de resultar danos à saúde humana ou que provoque mortandade de animais ou a destruição significativa (BRASIL, 1998), no entanto, são diversas as atividades que podem acarretar a contaminação das águas superficiais. Conforme a UNESCO (2015), na maioria dos países, as águas residuárias produzidas são despejadas diretamente no meio ambiente. O aumento do lançamento de efluentes domésticos e industriais e o escoamento superficial das

águas em áreas contaminadas são as principais fontes de contaminação e de degradação da qualidade das águas superficiais em todo o mundo.

Adicionalmente, o monitoramento das águas superficiais demonstra além da poluição relacionada ao despejo de efluentes domésticos e industriais, a presença de agrotóxicos nestas águas.

Varca (2011) identificou nas Filipinas, a presença de agrotóxicos nas águas superficiais dos rios e lagos próximos ao Lago de Bay. Os estudos foram realizados entre os anos de 2007 e 2009 e demonstraram que alguns dos agrotóxicos usados no controle de pragas, principalmente nas plantações de legumes e arroz, estavam sendo transportados até as águas por meio da drenagem superficial. Nos Estados Unidos da América (EUA), o estudo realizado por Kohler (2005) demonstrou a presença de agrotóxicos na água de abastecimento público, identificando os herbicidas como os principais contaminantes, devido seu expressivo uso em aplicações agrícolas, na manutenção da limpeza de vias públicas, gramados, jardins residenciais e campos de golfe. No Egito, Dahshan et al. (2016) realizaram um estudo, ao longo do Rio Nilo através do monitoramento e coleta de águas no verão de 2013, e identificaram como resultado a presença de agrotóxicos, resultante da utilização em atividades industriais e agrícolas.

No Brasil, no Estado de Sergipe, Britto (2015) monitorou a qualidade de água e avaliou o risco de contaminação das águas superficiais do rio Betume por agrotóxicos. As coletas foram bimestrais, de março de 2013 a dezembro de 2014, e os resultados apresentaram a presença de agrotóxicos associados às plantações de arroz nas proximidades do rio.

No Estado do Rio Grande do Sul, o estudo realizado por Chiarello et al. (2017) avaliou a presença de agrotóxicos em amostras de água e de sedimentos da Bacia Hidrográfica Tacongava e a relação com o uso e ocupação do solo, particularmente ligados a atividades agrícolas. A partir da avaliação, os autores constataram que existe a contaminação nos pontos amostrados, pois pôde observar a presença de nove resíduos de agrotóxicos nas amostras de água e cinco tipos nas amostras de sedimentos.

2.3.1 Principais fontes de contaminação das águas superficiais

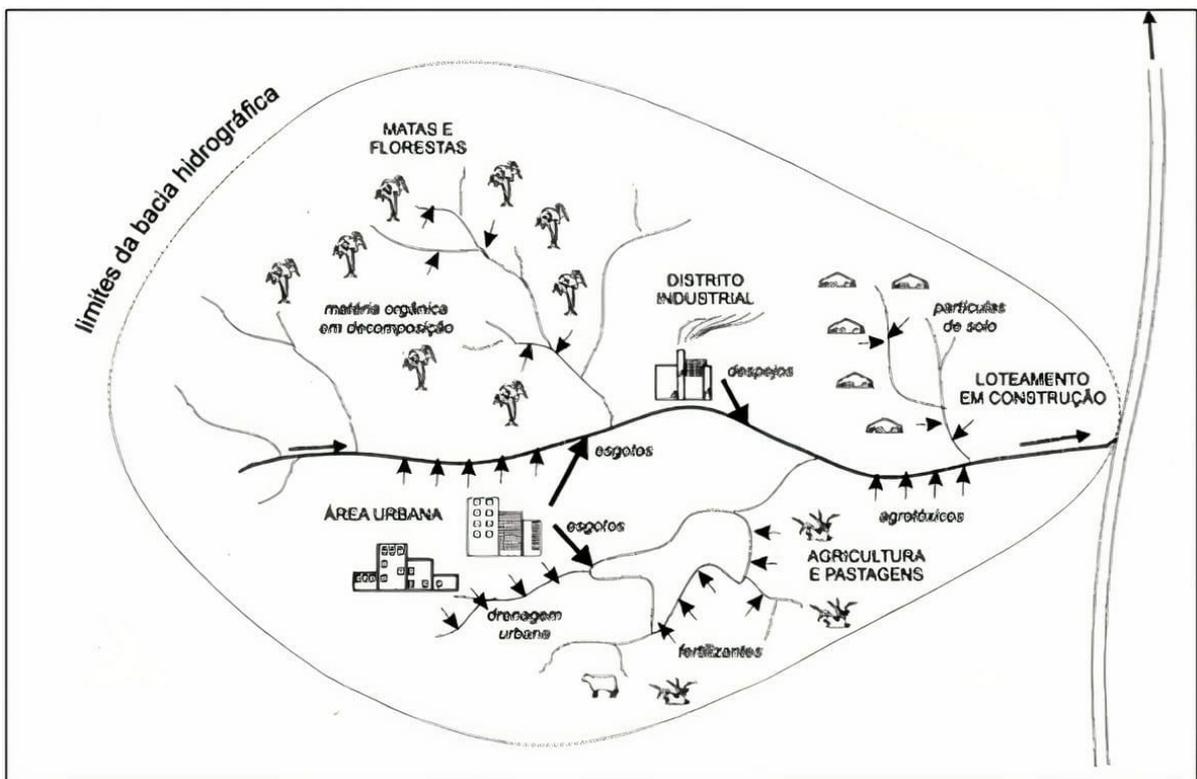
Conforme o PROSAB (2009), a principal fonte de contaminação das águas superficiais são os esgotos domésticos seguidos dos agrotóxicos. A ausência de rede coleta de esgoto resulta no lançamento inadequado das águas residuárias em rios e córregos, refletindo na qualidade dos corpos hídricos. Os mesmos autores salientam ainda que o lançamento de

esgoto doméstico e a drenagem de áreas são fontes de nutrientes para os corpos hídricos, ocasionando contaminações que podem atingir níveis capazes de comprometer os usos desejáveis da água. Libânio (2010) afirmou que os cursos d'água superficial constituem os principais corpos receptores do lançamento de esgotos domésticos e industriais.

Para a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2018), o lançamento de esgotos domésticos constitui o principal problema de poluição dos recursos hídricos do país, além do uso de agrotóxicos, fertilizantes, a criação de animais e a disposição inadequada de resíduos sólidos também serem fontes expressivas de contaminação. Segundo Dahshan et al. (2016), os agrotóxicos encontrados nas águas podem estar associados com a drenagem das águas, demonstrando a drenagem de áreas como uma fonte de contaminação de rios e lagos.

Na Figura 1 estão apresentadas as diversas fontes de contaminação de águas superficiais.

Figura 1 – Fontes de poluição das águas superficiais.



Fonte: Von Sperling, 2005.

Para Kohler (2005), águas superficiais estão muito suscetíveis à contaminação, principalmente devido ao escoamento pluvial que pode ser oriundo de áreas urbanas e agrícolas, reforçando com o que foi apresentado na Figura 1.

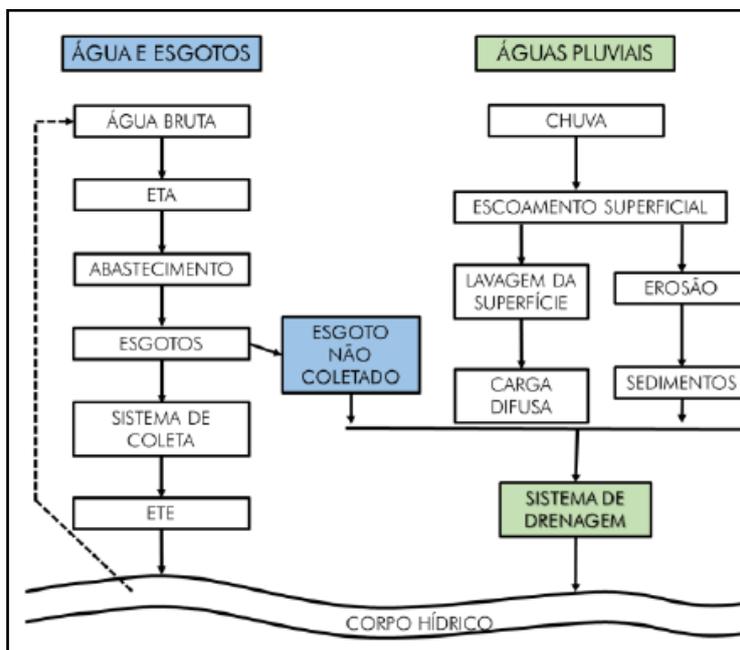
2.3.2 Principais mecanismos de transporte de esgoto e de agrotóxicos dos solos às águas superficiais

Para Libânio (2010), as precipitações são conhecidas pelos efeitos que são capazes de provocar na qualidade das águas superficiais devido ao transporte de contaminantes. O período chuvoso auxilia no aumento da drenagem e no transporte de sedimentos aos recursos hídricos, cuja magnitude é agravada por diversas atividades antrópicas.

A Secretaria Nacional de Saneamento (SNS, 2018) apontou que a principal carga poluidora de esgotos sanitários que atinge os rios é pela rede de drenagem urbana. A ligação cruzada entre sistemas de drenagem de águas pluviais e de esgotamento sanitário, e devido falhas no sistema, acaba transportando o esgoto sanitário até os recursos hídricos, uma das principais fontes de poluição de rios que passam por áreas urbanas, sendo a maior parcela de carga poluidora oriunda de redes de drenagem (Figura 2).

Quando a rede de drenagem é utilizada para descarga de esgotamento sanitário acontece a poluição dos corpos hídricos superficiais, ou, quando a rede coletora de esgotos não foi projetada para receber as águas pluviais acontece a sobrecarga das Estações de Tratamento de Efluentes (ETE), comprometendo o tratamento (BRASIL, 2019).

Figura 2 – Dinâmica dos esgotos até os recursos hídricos por meio da drenagem urbana.



Fonte: adaptado de BRASIL, 2019.

Em relação a segunda principal fonte de contaminação das águas superficiais, ou seja, os agrotóxicos, Oliveira (2007) considerou que o vento, a drenagem superficial e a erosão são transportadores destes contaminantes até os corpos hídricos. Com a drenagem ou erosão de áreas contaminadas é possível que poluentes sejam transportados até os recursos hídricos, sendo o carreamento por meio da erosão o principal agente de transporte de substâncias contaminantes. Conforme os mesmos autores, a erosão do solo causada pela falta de cobertura vegetal nas encostas permite o transporte de partículas do solo para o leito dos rios, causando assim alterações nas propriedades físicas, químicas e biológicas das águas superficiais.

Para Soares (2011), uma das principais formas de contaminação das águas superficiais pode estar relacionada ao transporte dos agrotóxicos, juntamente com a erosão e lixiviação de solos contaminados e a drenagem da água em locais onde houve a aplicação, tanto de áreas urbanas quanto rurais. Além de poder chegar até os corpos hídricos, devido a deriva de pulverização das áreas, pela lavagem e descarte incorreto das embalagens de agrotóxicos (VEIGA, 2017). Também podem ser transportados para longe do seu local de aplicação (ANA, 2011), por meio do escoamento pluvial até os rios, por meio da evaporação, através da infiltração da água no solo, ou devido a erosão quando adsorvidos às partículas do solo (LIBÂNIO, 2010), e desta forma chegarem até as águas superficiais.

Veiga (2017) analisou o impacto do uso e ocupação do solo, por meio de simulações de cenários pelo modelo hidrológico *Soil and Water Assessment Tool* (SWAT) realizados em 2017, no Estado de São Paulo, e pôde verificar que nos períodos mais chuvosos (de novembro a março) correspondem ao maior escoamento superficial, também apresentam, na maioria dos casos maior ocorrências de agrotóxicos na água superficial, demonstrando que o escoamento superficial foi um dos principais meios de contaminação dos recursos hídricos. Desta forma, o autor destaca também a importância da preservação dos mananciais e das Áreas de Preservação Permanente (APP), para a redução do escoamento superficial e conseqüentemente do transporte de agrotóxicos aderidos ao solo.

Peres e Moreira (2003) afirmaram que agrotóxicos podem ser transportados por diferentes distâncias, a capacidade de uma substância ser transportada depende de uma série de fatores como: estabilidade, estado físico e a velocidade de fluxo do rio.

Britto (2015) destacou que a forma de aplicação dos compostos como: intensidade, frequência e concentração também interferem na distribuição dos agrotóxicos no ambiente. Agrotóxicos aplicados em altas concentrações parecem decompor em menor velocidade do que quando aplicados em concentrações menores, assim como a frequência de aplicação pode influenciar na biodegradação.

Essas práticas, conseqüentemente, podem afetar a qualidade das águas superficiais, considerando que sua qualidade é um reflexo do uso e manejo do solo (ANA, 2011). Conforme o MMA (2006), as práticas inadequadas do manejo de solo podem ser uma forma de transporte de nutrientes, adubos químicos e agrotóxicos excedentes até os recursos hídricos.

No Quadro 2 estão apresentadas algumas formas de manejo do solo e como isso pode afetar a poluição e contaminação dos recursos hídricos.

Quadro 3 – Práticas de manejo e gerenciamento do solo e as implicações com relação aos recursos hídricos.

Manejo do solo	Implicações
Uso e ocupação do solo	O uso e ocupação do solo é uma variável muito importante na qualidade da água. A mata ciliar exerce uma função de manutenção de qualidade da água através da estabilidade do solo e conseqüente redução do assoreamento. A maior ocupação de sub-bacias por lavouras está associada a maior dispersão de agrotóxicos no ambiente, além da ocupação ilegal de áreas de interesse ambiental constituírem maior vulnerabilidade à contaminação das águas.
Irrigação	A irrigação faz com que a aplicação de agrotóxicos realizado nas folhas por pulverização acaba tendo como destino final o solo, ou quando acontece irrigação em excesso, especialmente na produção de alimentos, além de poder agravar crises hídricas auxilia na contaminação dos lençóis freáticos.
Modo de aplicação	Aplicações aéreas de agrotóxicos podem causar contaminação das águas pela deriva da pulverização e facilitar o ciclo de evaporação-precipitação destes compostos. Enquanto, as aplicações feitas diretamente no solo são mais suscetíveis ao transporte de agrotóxicos até os recursos hídricos em comparação às aplicações realizadas nas folhagens.
Preparo do solo	O preparo intensivo do solo auxilia na compactação do solo, reduz sua capacidade de infiltração e por conseqüência aumenta o processo erosivo.
Taxa de aplicação	Com a identificação das áreas, o conhecimento do comportamento ambiental e o conhecimento das substâncias presentes no solo é possível reduzir a taxa de aplicação de agrotóxicos em certas áreas. Considera-se que a taxa de aplicação deve ser de acordo com as características do solo e da bacia hidrográfica, a fim de diminuir os riscos de escoamento destes compostos para os cursos de água.

Fonte: elaborado pela autora, 2020. Adaptado de Kohler, 2005; Soares, 2011; Oliveira e Brighenti, 2011; Rodrigues, 2016; Veiga, 2017.

Assim pelo fato de poderem ser facilmente transportados com a água, os agrotóxicos são encontrados em locais diferentes da aplicação e podem permanecer no ambiente durante anos. Segundo Kohler (2005), alguns agrotóxicos demoram mais tempo para se decompor na água podendo permanecer nela por longos períodos, isso ocorre devido às características físico-químicas desses compostos. A degradação de uma molécula é medida pelo tempo necessário para que sua concentração inicial se reduza a metade, esse tempo é chamado de tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (OLIVEIRA, 2007).

Oliveira e Brighenti (2011) afirmam que o comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente é influenciado pelas características físicas e químicas dos compostos. Conforme os mesmos autores, o conhecimento das propriedades físico-químicas é fundamental, pois auxiliam no estudo do comportamento dos agrotóxicos no ambiente. Segundo Peres e Moreira (2003), a distribuição ou degradação dos agrotóxicos no solo está relacionada com as propriedades físico-químicas desses compostos, as características do local em que eles se encontram, bem como a solubilidade, pressão de vaporização e estabilidade química são variáveis que podem influenciar na degradação e na toxicidade dos agrotóxicos.

No Quadro 3 estão apresentadas as principais propriedades dos agrotóxicos e suas características: Coeficiente de partição de carbono orgânico ou coeficiente de sorção (K_{OC}), Coeficiente de partição octanol-água (K_{OW}), Índices de *Groundwater Ubiquity Score* (GUS), Solubilidade em Água (SA) e a constante da Lei de Henry (K_H).

Quadro 4 – Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos.

Propriedades dos Agrotóxicos	Características
Coeficiente de partição de carbono orgânico ou coeficiente de sorção (K_{OC})	Estima a tendência de uma substância ser adsorvida à matéria orgânica, pelo solo ou por sedimentos, quando a substância apresenta um valor de K_{OC} alto maior será a possibilidade dela se fixar no solo e menor a tendência de se transferir para a água.
Coeficiente de partição octanol-água (K_{OW})	K_{OW} representa o grau de lipossolubilidade na substância, indicando a tendência do agente químico, tal como o agrotóxico de atravessar membranas, ser absorvido pela pele, bioconcentrar em tecidos lipídicos e se adsorver ao solo ou a sedimentos.
Índices de GUS	São indicadores do potencial de carreamento dos agrotóxicos por lixiviação, considera a persistência do agrotóxico no solo e a força motriz que impede a lixiviação do composto. Quanto maior a meia-vida e menor a sorção da molécula, maior será o valor de GUS.
Solubilidade em água (SA)	A SA representa a quantidade máxima de uma substância que pode ser dissolvida em 1 L de água, quando essa substância apresenta alta solubilidade são maiores as chances dela se transportar do solo para a água, enquanto for baixa a solubilidade menor será o risco de contaminação da água e maior a permanência no solo.
Constante da Lei de Henry (K_H).	A Constante da Lei de Henry considera a solubilidade, a pressão de vapor e o peso molecular para indicar o grau de volatilidade de uma substância em uma solução na água. Quando a substância apresenta valor de pressão de vapor alto, sua K_H será alta.

Fonte: elaborado pela autora, 2020. Adaptado de Soares, 2011; Santos, 2015; Silva et al., 2017; Veiga, 2017.

2.3.3 Presença de agrotóxicos em águas superficiais

Para o PROSAB (2009), o despejo de esgotos domésticos é a atividade que mais causa problemas de poluição das águas superficiais, embora sejam responsáveis por causar problemas ao meio ambiente e de saúde, a segunda maior fonte de contaminação, os agrotóxicos, merecem destaque devido seu potencial risco associado.

Os primeiros agrotóxicos tornaram-se disponíveis durante a década de 1940 e resultaram no aumento da produção de alimentos (VAN DER WERF, 1996). Concomitantemente o processo de automação nas lavouras se deu com a utilização de implementos agrícolas e insumos agrícolas, fazendo com que algumas indústrias se voltassem ao Brasil para a comercialização de equipamentos e produtos químicos (PERES; MOREIRA, 2003).

A quantidade de agrotóxicos encontrados nas águas superficiais depende do tipo de solo, tipo de agrotóxico e da quantidade que foi aplicada. Estudos realizados no Egito por Dahshan et al. (2016), no Brasil por Soares (2011), Britto (2015), Piovesan (2016) e Chiarello et al. (2017) obtiveram como resultado a identificação da presença de agrotóxicos em águas superficiais.

No estudo realizado no Egito, por Dahshan et al. (2016), amostras de água coletadas na estação do verão de 2013 determinaram a presença de agrotóxicos organoclorados e organofosforados, extraídos pelo sistema líquido-líquido e analisados por Cromatografia Gasosa com Detector de Captura por Elétrons (CG-DCE). As regiões de amostragem foram a jusante de locais de maior produção agrícola e maiores atividades industriais. Nas análises os resíduos de agrotóxicos encontrados no rio foram: endrin, dieldrina, p, p'-DDD¹ e p, p'-DDT, p, p'-DDE, triazofós, quinafós, fenitrotona, etoprofós, clorpirifós, ethion, fenamifós e pirimifós-metílico.

Soares (2011) verificou em seus estudos na região de Manhuaçu, na Bacia do Rio Doce no Estado de Minas Gerais, a presença de agrotóxicos na água superficial, num local intensiva produção de café. Os métodos empregados na determinação foram Cromatografia Gasosa acoplada de Espectrometria de Massa (CG-EM) e Cromatografia Líquida acoplada com Espectrometria de Massa em Série (CL-EM/EM). Os multirresíduos de organoclorados, organofosforados encontrados no manancial pertencem aos grupos de piretróides, triazol e carbamatos.

¹ As estruturas de diclorodifenildicloroetano (DDD), diclorodifeniltricloroetano (DDT) e diclorodifenildicloroetano (DDE) têm anéis com o cloro e algumas vezes são descritas como, por exemplo: "p,p' - DDE". Os prefixos p e p' referem-se as posições dos cloros no primeiro e segundo anel (BAIRD; CANN 2011).

Britto (2015) realizou estudos entre março de 2013 e dezembro de 2014 para o monitoramento da qualidade das águas superficiais no perímetro irrigado pelo Rio Betume, que compreende os municípios de Neópolis, Ilha das Flores e Pacatuba, no Estado do Sergipe, onde prevalecem as atividades de rizicultura e a criação de gado de corte. Na pesquisa foi utilizado o Índice de GUS e o método de Goss² quais permitem avaliar a potencial contaminação de águas por meio do transporte de agrotóxicos associados a sedimentos ou dissolvidos na água superficial. Para a determinação dos agrotóxicos foi utilizado o método de multiresíduos, com extração líquido-líquido e a quantificação foi por CG-DCE e cromatógrafo líquido. Os resultados das análises das amostras de água, apresentaram a presença dos princípios ativos clorpirifós, tetraconazol e tebuconazol correspondendo a alguns dos agrotóxicos utilizados nas atividades agrícolas local.

No Paraná, Piovesan (2016) coletou amostras de água do Rio Monteiro, no mês de setembro, para a determinação de 21 tipos de agrotóxicos. O preparo das amostras foi realizado por Extração em Fase Sólida (EFS), na determinação foi utilizado Cromatógrafo líquido *Alliance Separations*, modelo 2695 *Waters*, com coluna analítica Phenomenex e cartuchos C18. Dos agrotóxicos analisados, 18 foram detectados, dentre eles a atrazina, 2,4 D, azoxistrobina, imazapique e tiametoxam.

Chiarello et al. (2017) realizaram análises de 70 princípios ativos em amostras de água do rio e afluentes da Bacia Lajeado Tacongava, no Estado do Rio Grande do Sul entre os meses de fevereiro a julho de 2015. As culturas de maior representatividade na região serrana, local de estudo, são o milho, a soja, o trigo, a uva, o figo, a laranja e o pêssego. A extração das amostras foi por EFS. Para a leitura foi utilizando o sistema de Cromatografia a Líquido acoplada a Espectrometria de Massas de alta resolução (CLAE-EM). Entre os multiresíduos determinados, nas amostras de água, foram encontrados: acetamiprido, azoxistrobina, bendiocarbe, fanamidona, tiofanato-metílico, triflumizole, pendimentalina e metribuzin.

Para Pignati (2017), desde 2009 o Brasil é considerado o maior consumidor de agrotóxicos do mundo. Bombardi (2017) afirmou que no Brasil nos últimos anos houve uma grande expansão nas áreas agrícolas e o aumento no uso de agrotóxicos, deixando o país em destaque dentre os maiores consumidores de agrotóxicos do mundo. O autor, relatou também sobre a grande assimetria entre o Brasil e a União Européia referente a quantidade de

² Método desenvolvido por Goss em 1992, propondo critérios para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais por meio da classificação dos compostos segundo a forma de transporte associado ao sedimento ou dissolvido na água. Os algoritmos de Goss consideram o K_{oc} , o tempo de meia-vida no solo ($t_{1/2}$) e a solubilidade em água a 20 °C (SOARES, 2011).

agrotóxicos utilizados e sobre a quantidade de resíduos agrotóxicos permitidos nos mais distintos meios, incluindo nas águas superficiais. Ainda, ressaltou que a água contaminada influencia diretamente na contaminação humana e ambiental.

2.3.4 Efeitos deletérios dos agrotóxicos à biota

A quantidade de agrotóxicos que realmente atinge os alvos é muito pequena (0,1%) comparada com a quantidade aplicada, sendo o restante (99,9%) disponível no ambiente, podendo chegar aos recursos hídricos (SANTAROSSA, 2017) contaminando-os e interferindo na biota, tendendo a causar efeitos indesejáveis aos seres humanos e ao meio ambiente. As adversidades mencionadas pelo uso de agrotóxicos, também foram afirmadas pelo Instituto Ambiental de Pesquisas da Amazônia (IPAM, 2012), que citou que ambientes contaminados com agrotóxicos podem causar danos a várias espécies, inclusive os peixes e seres humanos.

Geralmente os principais afetados são agricultores, trabalhadores da indústria de agrotóxicos (que trabalham diretamente com estes produtos), e a população por meio do consumo de alimentos e água contaminada. O Instituto Nacional do Câncer (INCA, 2018) afirma que agrotóxicos podem chegar até o homem através do consumo de alimentos e da água e que a exposição pode causar várias doenças. As consequências causadas pelo contato com agrotóxicos dependem do produto usado, tempo de exposição e quantidade absorvida pelo organismo. Segundo Sallam e Morshedy (2008), agrotóxicos persistentes causam vários impactos e problemas na saúde, sua toxicidade é nociva aos organismos aquáticos, terrestres e humanos.

Dentre os problemas causados por agrotóxicos em humanos, pode-se destacar o câncer, dano hepático e renal, distúrbios do sistema nervoso, danos ao sistema imunológico, alteração de tireóide, desregulação endócrina e defeitos congênitos (KOHLENER, 2005). Conforme o mesmo autor, os agrotóxicos são uma ameaça a saúde humana, mas poucas vezes a contaminação é alta o suficiente a ponto de causar efeitos imediatos na saúde. Kohler (2005) ressalta ainda que evidências dos efeitos sobre na saúde relacionadas ao consumo de água contaminada ainda são limitadas, mas pesquisas crescentes sugerem que os seres humanos são suscetíveis a problemas de saúde devido à exposição prolongada e repetida de agrotóxicos, demandando mais atenção e estudos nesta área.

De acordo com o INCA (2019), a exposição aos agrotóxicos pode causar diversas doenças, que podem ser agudas (de aparecimento rápido) ou crônicas (que aparecem após exposições repetidas por um período prolongado). Os efeitos agudos podem apresentar

problemas na pele como irritação, ardência, desidratação e alergias; problemas de respiração, ardência no nariz, tosse, coriza, dor no peito e dificuldade de respirar, irritação na boca e garganta, dor no estômago, náuseas, vômitos e diarreia. Os efeitos crônicos podem se apresentar como: dificuldade em dormir, esquecimento, aborto, impotência, depressão, problemas respiratórios graves, alteração do funcionamento do fígado e dos rins, anormalidade da produção de hormônios da tireóide, dos ovários e da próstata, incapacidade de gerar filhos, más formações e problemas de desenvolvimento intelectual e físico das crianças e potencial desenvolvimento de câncer.

Devido seus efeitos toxicológicos os agrotóxicos foram divididos em categorias, conforme apresentado no Quadro 4.

Quadro 5 – Categoria toxicológica dos agrotóxicos.

	Categoria 1	Categoria 2	Categoria 3	Categoria 4	Categoria 5	Não Classificado
	Extremament e tóxico	Altamente tóxico	Moderadament e tóxico	Pouco Tóxico	Improvável causar dano agudo	Não Classificado
Pictograma					Sem Símbolo	Sem Símbolo
Palavra de advertência	PERIGO	PERIGO	PERIGO	CUIDADO	CUIDADO	Sem Advertência
CLASSE DE PERIGO						
Oral	Fatal se Ingerido	Fatal se ingerido	Tóxico se ingerido	Nocivo se ingerido	Pode ser perigoso se ingerido	-
Dérmica	Fatal em contato com a pele	Fatal em contato com a pele	Tóxico em contato com a pele	Nocivo em contato com a pele	Pode ser perigoso em contato com a pele	-
Inalatória	Fatal se Inalado	Fatal se inalado	Tóxico se inalado	Nocivo se inalado	Pode ser perigoso se inalado	-
Cor da faixa						

Fonte: elaborado pela autora, 2020. Adaptado de INCA, 2019.

Decorrente de seus efeitos adversos, a China, um dos maiores produtores e consumidores de agrotóxicos baniram o uso de DDTs e hexacloro de benzeno (BHCs) desde 1983, e desde 2001 o governo estabeleceu regulamentos para reduzir a produção de cinco

principais agrotóxicos, metamidofós, parationa, parationa-metflica, monocrotofós e fosfamidon (ZHENG et al., 2016). O Egito, segundo Sallam e Morshedy (2008), já proibiu o uso agrícola do DDT e o lindano oficialmente desde 1980 e em 1996 por meio de um decreto ministerial proibiu também sua importação. Esse mesmo decreto proibiu a importação e o uso de 80 tipos de agrotóxicos entre eles o aldrin, o dieldrin, o clordano, o endossulfan, o endrin, heptacloro e o mirex.

Para Sallam e Morshedy (2008), na China e no Egito o uso dos DDTs foram banidos a mais de 35 anos, no entanto, muitos dos agrotóxicos banidos em diversos países ainda são amplamente utilizados, principalmente nos países em desenvolvimento. O Brasil proibiu a fabricação, exportação, manutenção em estoque, comercialização e uso dos DDTs apenas em 2009 conforme descrito na Lei Federal nº 11.936/2009 (BRASIL, 2009).

Para o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA, 2019), entre os ingredientes ativos autorizados no Brasil, os mais vendidos em 2017 foram: glifosato e seus sais (herbicida), 2,4-D (herbicida), acefato (inseticida), atrazina (herbicida), paraquate (herbicida), mancozebe (acaricida).

Conforme Rodrigues (2016), os herbicidas representam 57,99% do total dos agrotóxicos comercializados, seguido dos inseticidas 12,30% e fungicidas 10,62% e os demais representam 19,09% dos agrotóxicos utilizados.

No Brasil, existiam cerca de 13.300 registros de agrotóxicos em 2019. Em termos de ingredientes ativos, em 2017, haviam 517 tipos cujo uso era autorizado (IPEA, 2019). A grande variedade de agrotóxicos têm diversas finalidades e proporciona facilidade no trabalho da agricultura, por esse fato os agrotóxicos são amplamente utilizados, porém muitas vezes os efeitos adversos causados são ignorados (BOMBARDI, 2017).

Os agrotóxicos são divididos conforme o tipo de praga que controla e o grupo químico que pertence, as principais categorias são: inseticidas, fungicidas, herbicida, formicida, cupinicida, rodenticidas/raticidas, moluscocidas, nematicidas, acaricidas, podendo variar da classificação toxicológica de extremamente tóxico a pouco tóxico (ANVISA, 2017).

No Quadro 5 são apresentadas algumas categorias de agrotóxicos, o grupo químico a que pertencem os tipos de agrotóxicos e a classificação toxicológica de cada agrotóxico.

Quadro 6 – Principais categorias, grupo químico, tipos de agrotóxicos e classificação toxicológica.

Principais categorias	Grupo Químico	Agrotóxicos/ Classificação toxicológica	Principais categorias	Grupo Químico	Agrotóxicos/ Classificação toxicológica
Inseticidas	Carbamatos	Carbofurano*(I), aldicarbe*, carbaril (II)	Acaricidas	Alquilenobis	Mancozebe (III)
	Dimetilcarbamato	Pirimicarbe (II)		Carbamatos	Carbofurano* (I)
	Extratos vegetais	Óleos vegetais		Clorodifenilsulfona	Tetradifona (IV)
	Organoclorados	Aldrin*, DDT, BHC, lindano* metamidofós*		Dinitrofenol	Dinocape (II)
	Metilcarbamato de oxima	Metomil (I)		Metilcarbamato de oxima	Metomil (I)
	Organofosforados	Acefato (III), fenitrotona (II), paration*, malationa (III), parationa-metífica* (I), profenofós (II), terbufós (I), triazofós (II), clorpirifós (II)		Organofosforados	Acefato (III), clorpirifós (II), malationa (III), profenofós (II), triazofós (II)
	Pirazol	Fipronil (II)		Organoclorados	Dicofol*, DDTs*, lindano*, endrin*, dieldrina
Piretróides	Permetrina (III)				
Herbicidas	Ácido ariloxialcanóico	2,4-D (I)	Herbicidas	Sulfonamida triazolopirimidina	Penoxsulam (III)
	Anilida	Propanil (III)		Triazina	Atrazina (III), simazina (III)
	Bipiridílios	Diquate, paraquate*		Imidazolinona	Imazetapir (III), imazapir (I)
	Carbamatos	Profam, cloroprofam, bendiocarb		Uréia	Diurrom (III)
	Cloroacetanilida	Alacloro (III), metacloro (III)		Glicina Substituída	Glifosato (IV)
	Dinitroanilinas	Pendimetalina (III), trifluralina		Isoxazolidinona	Clomazona (III)
Fungicidas	Benzimidazol	Carbendazim (III), tiabendazol (IV)	Cupinicida	Carbamatos	Carbofurano* (I)
	Alquilenobis	Mancozebe (III)		Pirazol	Fipronil (II)
	Dinitrofenol	Binapacril, dinocape (II)	Moluscocidas	Carbamatos	Mexacarbató
	Estrobilurina	Piraclostrobina (II)	Nematicidas	Hidrocarbonetos halogenados	Dicloropropeno, DD
	Organoclorados	Endrin*		Carbamatos	Carbofurano*
	Triazol	Difenoconazol (I), ciproconazol, epoxiconazol (III), propiconazol (III), tebuconazol (IV)		Organofosforados	Fenamifós (I), triazofós (II), terbufós (I)
Formicida	Organofosforado	Clorpirifós (II)	Raticida	Indationas	Pindona
	Pirazol	Fipronil (II)			

Fonte: Elaborado pela autora, 2019. Adaptado de WHO, 1990, PERES, 2003 e ANVISA (2017).

*Agrotóxicos proibidos ou que foram proibidos no Brasil em de 22 de setembro de 2020.

Na grande variedade de grupos químicos estão inclusos os organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, amidas, anilinas, azóticas e compostos heterocíclicos. Organoclorados, organofosforados e carbamatos são enfatizados, devido sua alta toxicidade aos animais e humanos, têm características de se manter estáveis, acumular e persistem no meio ambiente ou causar neurotoxicidade em insetos e animais por meio da inativação da enzima acetilnesterase. Embora organofosforados, sejam de mais fácil degradação que organoclorados são umas das maiores ameaças à segurança alimentar e ao ecossistema devido sua toxicidade aguda (ZHENG et al., 2016).

2.4 LEGISLAÇÕES AMBIENTAIS BRASILEIRAS RELACIONADAS A MANUTENÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

Dahshan et al. (2016) afirmaram que maioria das vezes a eficácia das políticas de legislações ambientais depende de informações que descrevam as situações de poluição ambiental. As legislações são importantes ferramentas para o controle e gerenciamento do uso dos compostos químicos, dentre eles os agrotóxicos e delimitam VMP desses compostos nos recursos hídricos.

Tratando de legislações sobre recursos hídricos, no Brasil é possível mencionar a Lei Federal nº 9.433/1997, que instituiu a Política Nacional dos Recursos Hídricos. Esta definiu como um dos seus instrumentos o enquadramento dos corpos hídricos em classes, segundo os usos preponderantes da água. A Lei Estadual nº 10.350/1994 instituiu o Sistema Estadual de Recursos Hídricos, regulamentando o artigo 171 da Constituição do Estado do RS e a Lei Estadual nº 11.520/2000 instituiu o Código Estadual do Meio Ambiente do RS e deu outras providências.

As resoluções que tratam acerca dos VMP de padrões físicos, químicos e microbiológicos em recursos hídricos são as Resoluções CONAMA nº 357/2005 e nº 430/2011. Neste caso o órgão que estabelece esses padrões e limites é o CONAMA.

Também, fica instituída a classificação dos corpos hídricos e estabelecidos padrões e limites de concentrações de parâmetros para lançamento de efluentes tratados, limites de concentrações de compostos inorgânicos e orgânicos por meio dessas Resoluções.

No RS, têm-se as Leis Estaduais nº 10.530/1994 e nº 11.520/2000. A primeira propõe ao órgão competente, o enquadramento dos corpos de água da bacia hidrográfica em classes de uso e conservação, enquanto a segunda estabelece que a qualidade e quantidade da água

deve ser mantida, de forma que não ameace a manutenção da vida aquática, permitindo a manutenção de usos nobres, de acordo com o enquadramento dos recursos hídricos.

2.4.1 Limites dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos para corpos hídricos superficiais

Segundo Peres e Moreira (2003), quanto aos agrotóxicos, no Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) tem competência para avaliar a eficácia agrônômica, o Ministério da Saúde (MS) realizar avaliação e classificar toxicologicamente, o Ministério do Meio Ambiente (MMA), por meio do IBAMA avaliar e classificar o potencial de periculosidade ambiental. E ao CONAMA é delegada a competência legal para estabelecer critérios e limites ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente com o objetivo de garantir o uso racional dos recursos ambientais, principalmente dos recursos hídricos (BRASIL, 1981).

A Resolução CONAMA n° 357/2005 foi criada para dispor sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelecer as condições e padrões de lançamento de efluentes. Ela estabelece VMP para parâmetros físico-químicos e microbiológicos para coliformes termotolerantes, DBO, nitrato, OD, pH e turbidez, além de determinar limites para compostos orgânicos, incluindo entre eles os agrotóxicos acrilamida, alacloro, aldrin + dieldrin, atrazina, bendizina, benzeno, benidina, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, carbaril, clordano, 2-clorofenol, criseno, 2,4-D, demeton, dibenzo(a,h) antraceno, 1,2-dicloroetano, 1,1-dicloroetano, 2,4-diclorofenol, diclorometano, DDT (p,p'- DDT + p,p' - DDE + p,p' - DDD), 3,3-diclorobenzidina, dodecacloro pentaciclodecano, endossulfan, endrin, estireno, etilbenzeno, fenóis totais, glifosato, gution, heptacloro epóxido + heptacloro, hexaclorobenzeno, indeno(1,2,3-cd)pireno, lindano, malationa, metolacloro, metoxicloro, parationa, PCBs – bifenilas policloradas, pentaclorofenol, simazina, substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno, 2,4,5-T, tetracloroeto de carbono, tetracloroetano, tolueno, toxafeno, 2,4,5-TP, tributilestanho, 2,4,6-triclorofenol, triclorobenzeno, tricloroetano, trifluralina e xileno para águas Classe 1 e Classe 2 (BRASIL, 2005).

Em seu art. 15, a Resolução CONAMA n° 357/2005, estabelece que às águas doces de Classe 2 aplicam-se as condições e padrões de Classe 1. Desta forma, admite-se aos parâmetros não definidos para águas doces de Classe 2, as condições e padrões para águas doces o estabelecido no art. 14 da mesma Resolução.

Em 2011 a Resolução CONAMA n° 430/2011 veio a complementar e alterar a Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelecendo maiores especificações quanto às condições e padrões de lançamento de efluentes e delimitando as concentrações máximas permitidas nos efluentes. Além de, na hipótese de fonte de poluição geradora de efluentes ou lançamentos individualizados, os limites constantes nessa Resolução devem ser atendidos, de forma que o efluente não poderá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos do corpo receptor.

Desta forma, para águas superficiais de Classe 2, ou seja, água doce proveniente da maioria dos rios e lagos do país, a Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelece para alguns parâmetros os VMP, conforme seguem apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Limites dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos para águas de Classe 2.

PARÂMETRO	VMP (Águas superficiais Classe 2)
Absorvância ($\lambda - 254$ nm)	NA
Coliformes termotolerantes	≤ 1.000 coliformes termotolerantes por 100 mL em 80% de pelo menos 6 amostras
Coliformes <i>Escherichia Coli</i>	NA
Condutividade elétrica ($\mu\text{s cm}^{-1}$)	NA
Cor aparente (uH)	NA
Demanda bioquímica de oxigênio (5 dias a 20 °C) (mg L^{-1})	≤ 5
Nitrato (mg L^{-1})	10
Oxigênio dissolvido (mg L^{-1})	≥ 5
Ph	6,0 a 9,0
Salinidade	NA
Sólidos sedimentáveis (mg L^{-1})	NA
Temperatura (°C)	NA
Turbidez (uT)	≤ 100

Nota: NA: Não Apresenta. Neste caso a Resolução 357/2005 não apresenta VMP para tais parâmetros.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020. Adaptado da Resolução CONAMA n° 357/2005.

A Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelece ainda os VMP de agrotóxicos, desta forma, na Tabela 2 estão listados alguns dos VMP de agrotóxicos em águas doces³ para atendimento ao padrão de qualidade para águas de Classe 1 e Classe 2⁴.

³ Salinidade igual ou inferior a 0,5 %.

⁴ Águas que podem ser destinada ao abastecimento humano, após tratamento simplificado, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e sejam ingeridas cruas sem remoção de película, à proteção de comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

Tabela 2 – Limites de agrotóxicos em águas superficiais conforme Resolução CONAMA n° 357/2005.

AGROTÓXICOS	CONAMA n° 357/2005	AGROTÓXICOS	CONAMA n° 357/2005
Acrilamida	0,5 µg L ⁻¹	Endrin*	0,004 µg L ⁻¹
Alacloro	20 µg L ⁻¹	Estireno	0,02 mg L ⁻¹
Aldrin* + Dieldrin	0,005 µg L ⁻¹	Etilbenzeno	90,0 µg L ⁻¹
Atrazina	2,0 µg L ⁻¹	Glifosato	65 µg L ⁻¹
Bendizina	0,001 µg L ⁻¹	Gution	0,005 µg L ⁻¹
Benzeno	0,005 mg L ⁻¹	Hexaclorobenzeno	0,0065 µg L ⁻¹
Benzidina	0,0002 µg L ⁻¹	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,05 µg L ⁻¹
Benzo(a)antraceno	0,05 µg L ⁻¹	Lindano* (gama HCH)	0,02 µg L ⁻¹
Benzo(a)pireno	0,05 µg L ⁻¹	Malationa	0,1 µg L ⁻¹
Benzo(b)fluoranteno	0,05 µg L ⁻¹	Metolacloro	10 µg L ⁻¹
Benzo(k)fluoranteno	0,05 µg L ⁻¹	Metoxicloro	0,03 µg L ⁻¹
Carbaril	0,02 µg L ⁻¹	Parationa*	0,04 µg L ⁻¹
Clordano	0,04 µg L ⁻¹	PCBs – bifenilas policloradas	0,001 µg L ⁻¹
2-clorofenol	0,1 µg L ⁻¹	Pentaclorofenol	0,009 mg L ⁻¹
Criseno	0,05 µg L ⁻¹	Simazina	2,0 µg L ⁻¹
2,4 D	4,0 µg L ⁻¹	2,4,5-T	2,0 µg L ⁻¹
Demeton	0,1 µg L ⁻¹	Tetracloroeto de carbono	0,002 mg L ⁻¹
Dibenzo(a,h)antraceno	0,05 µg L ⁻¹	Tetracloroeteno	0,01 mg L ⁻¹
1,2-dicloroetano	0,01 mg L ⁻¹	Tolueno	2,0 µg L ⁻¹
1,1-dicloroeteno	0,003 mg L ⁻¹	Toxafeno	0,01 µg L ⁻¹
2,4-diclorofenol	0, 3 µg L ⁻¹	2,4,5-TP	10,0 µg L ⁻¹
Diclorometano	0,02 mg L ⁻¹	2,4,6-triclorofenol	0,01 mg L ⁻¹
DDT* (p,p'-DDD + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	0,02 µg L ⁻¹	Heptacloro epóxido + heptacloro	0,01 µg L ⁻¹
3,3-diclorobenzidina	0,028 µg L ⁻¹	Tricloroeteno	0,03 mg L ⁻¹
Dodecacloro pentaciclodecano	0,001 µg L ⁻¹	Trifluralina	0,2 µg L ⁻¹
Endossulfan (sulfato)	0,056 µg L ⁻¹	Xileno	300 µg L ⁻¹

Fonte: Elaborado pela autora, 2020. Adaptado de CONAMA, 2005.

Conforme Britto (2015), em termos de legislação, a Resolução CONAMA n° 357/2005 não estabelece limites máximos de contaminantes em águas para a maioria dos agrotóxicos usados atualmente no país.

Bombardi (2017) afirmou que o Brasil, comparando com países da União Europeia pode ser considerado como menos restritivo quanto a quantidade de princípios ativos registrados.

3 METODOLOGIA

Para a determinação dos parâmetros físicos, químicos, microbiológicos e a quantificação de multiresíduos de agrotóxicos do Rio Ijuí em um trecho do Município de Cerro Largo/RS, foram necessárias atividades em campo (*in situ*) e em laboratório (*ex situ*), onde se fez o uso prioritário do Laboratório de Águas e Ecotoxicologia e do Laboratório de Química Instrumental da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), *campus* Cerro Largo/RS.

3.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O município de Cerro Largo/RS (Figura 3), pertencente a Região das Missões, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2017), possuía uma população estimada para 2019 de 14.133 habitantes. No Quadro 6 observa-se a caracterização geral referente a área de estudo.

Quadro 7 – Caracterização geral da área de estudo.

Descrição geral correspondente a Sub-bacia do Rio Ijuí	Fonte
Principal atividade econômica	
Na região das Missões predominam as atividades agrícolas ⁽¹⁾ com a produção de cultivares como soja, milho, trigo, mandioca, cana-de-açúcar e na pecuária na criação de bovinos e suínos.	COREDE Missões (2017)
Sub-bacia do Rio Ijuí	
A Sub-bacia é abrangida pela Bacia Hidrográfica do Uruguai Médio, situando-se a norte-noroeste do Estado do RS. A qualidade da água e os conflitos de uso sofrem interferências devido aos dejetos da suinocultura, contaminação por agrotóxicos e problemas relacionados a falta de saneamento básico, tendo como problema principal o lançamento de efluentes. Os principais usos da água estão relacionados à irrigação, abastecimento público, dessedentação animal e geração de energia.	MMA (2006); SEMA (2011);
Solos	
O tipo de solo da Bacia do Uruguai Médio é caracterizado como Brunizém Avermelhados, Litólicos, com predominância do Latossolo Roxo e Vermelho Escuro.	MMA (2006)
Classe dos recursos hídricos	
O trecho do rio que abrange o município de Cerro Largo, em função da presença de Usinas Hidrelétricas (UHE's) e Pequenas Centrais Hidrelétricas (PCH's) foi enquadramento pela Resolução SEMA n° 111/2012 como Classe 2.	SEMA (2012);
Dados meteorológicos⁽²⁾	
O município de Cerro Largo apresentou precipitação acumulada em 2019 de 2.206,5 mm. As temperaturas médias das máximas e mínimas foram de 9,4 °C e 33,2 °C, respectivamente. As precipitações médias em cada estação corresponderam a: Primavera (110,1 mm); Verão (223,4 mm); Outono (136,8 mm) e Inverno (265,2 mm).	Weather Underground (2019);

Nota: (1) Detalhamento de cultivares descrito na Tabela 3; (2) Detalhamento de dados meteorológicos descrito na Tabela 4.

Fonte: elaborado pela autora, 2020.

Na Tabela 3 estão apresentadas as culturas predominantes na Região das Missões, época de plantio, a estação do ano que corresponde ao plantio e os agrotóxicos recomendados para cada plantio.

Tabela 3 – Principais cultivares da Região das Missões.

Culturas Regionais	Época de plantio	Estação do ano	Agrotóxicos recomendados
Arroz	Início de setembro ao final de dezembro	Metade do inverno e toda primavera	2,4-D, azoxistrobina, bentazona, ciproconazol, clomazona, difenoconazol, epoxiconazol, fipronil, imazapique, imazetapir, malationa, metsulfurom, penoxsulam, pirazossulfurom, piraclostrobina, propiconazol, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina.
Aveia	Início de abril a final de julho	Todo outono e início do inverno	2,4-D, azoxistrobina, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, metsulfurom, piraclostrobina, propiconazol, tebuconazol, tiametoxam, trifloxistrobina
Cana-de-açúcar	Início de abril ao final de outubro	Outono, inverno e início da primavera	2,4-D, atrazina, azoxistrobina, carbofurano, ciproconazol, clomazona, epoxiconazol, fipronil, imazapique, metsulfurom, piraclostrobina, simazina, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina.
Mandioca	De meados de agosto ao final novembro	Metade do inverno até metade da primavera	Clomazona, epoxiconazol, piraclostrobina, profenofós, tebuconazol, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina.
Milho	Início de julho ao final dezembro (1° safra); Início de janeiro ao final de abril (2° safra)	Inverno e primavera	2,4-D, atrazina, azoxistrobina, bentazona, ciproconazol, clomazona, difenoconazol, epoxiconazol, fipronil, malationa, piraclostrobina, profenofós, propiconazol, simazina, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina
Pastagens	De janeiro a março e julho a setembro	Verão e inverno	2,4-D, imazapique, malationa, metsulfurom, piraclostrobina e tiametoxam.
Soja	De outubro ao final de janeiro	Toda primavera e início do verão	2,4-D, bentazona, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, fipronil, imazapique, imazetapir, malationa, piraclostrobina, profenofós, propiconazol, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina.
Trigo	Início de maio ao final de julho	Metade do outono ao início do inverno	2,4-D, bentazona, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, fipronil, malationa, metsulfurom, piraclostrobina, pirimicarbe, profenofós, propiconazol, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020. Adaptado de EMBRAPA, 2006; FEPAGRO, 2011; Mercado Agrícola, 2018; CONAB, 2019; ANVISA (2017).

Na Tabela 4 estão apresentadas as temperaturas mínimas e máximas e o volume de precipitação que ocorreu no ano de 2019 no município de Cerro Largo.

Tabela 4 – Médias meteorológicas mensais para Cerro Largo.

Mês	Temperatura Mínima (°C)	Temperatura Máxima (°C)	Precipitação (mm)
Janeiro	17,2	36,8	181,4
Fevereiro	13,7	36,9	254,5
Março	13,8	34,6	234,4
Abril	12,9	25,4	57,7
Maio	9,9	29,9	321,6
Junho	3,8	30,3	31
Julho	0,3	26,8	638,5
Agosto	0,7	33,6	109,7
Setembro	5,4	34,8	47,5
Outubro	5,4	34,8	47,5
Novembro	15,1	35,8	137,2
Dezembro	14,5	38,6	145,5
Média	9,4	33,2	183,9

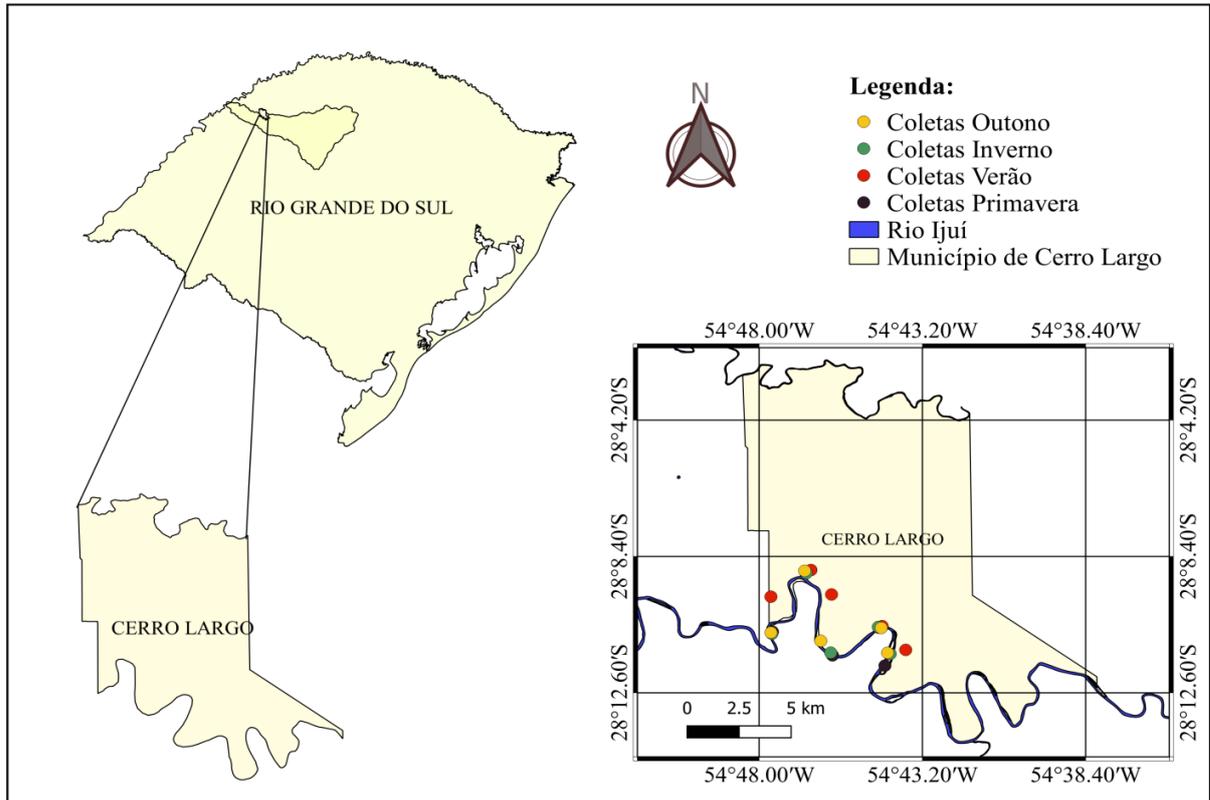
Fonte: elaborado pela autora, 2020. Adaptado de Weather Underground, 2019.

As médias mínimas e máximas de temperatura na estação da primavera (outubro, novembro, dezembro) foram de 11,7 °C e 36,4 °C, na estação do verão (janeiro, fevereiro, março) as médias foram de 14,9 °C e 36,1 °C, na estação do outono (abril, maio, junho) foi de 8,9 °C e 28,5 °C e na estação do inverno (julho, agosto, setembro) foi de 2,1 °C e 31,7 °C respectivamente.

3.1.1 Pontos de amostragem

Para a escolha dos pontos de amostragem foi levado em consideração os limites do município, proximidade com a zona urbana e proximidade com áreas cultivadas. Cada coleta contemplou cinco pontos de amostragem, ao longo do Rio Ijuí, compreendendo uma coleta referente a cada estação do ano conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Área de estudos e pontos de amostragem.

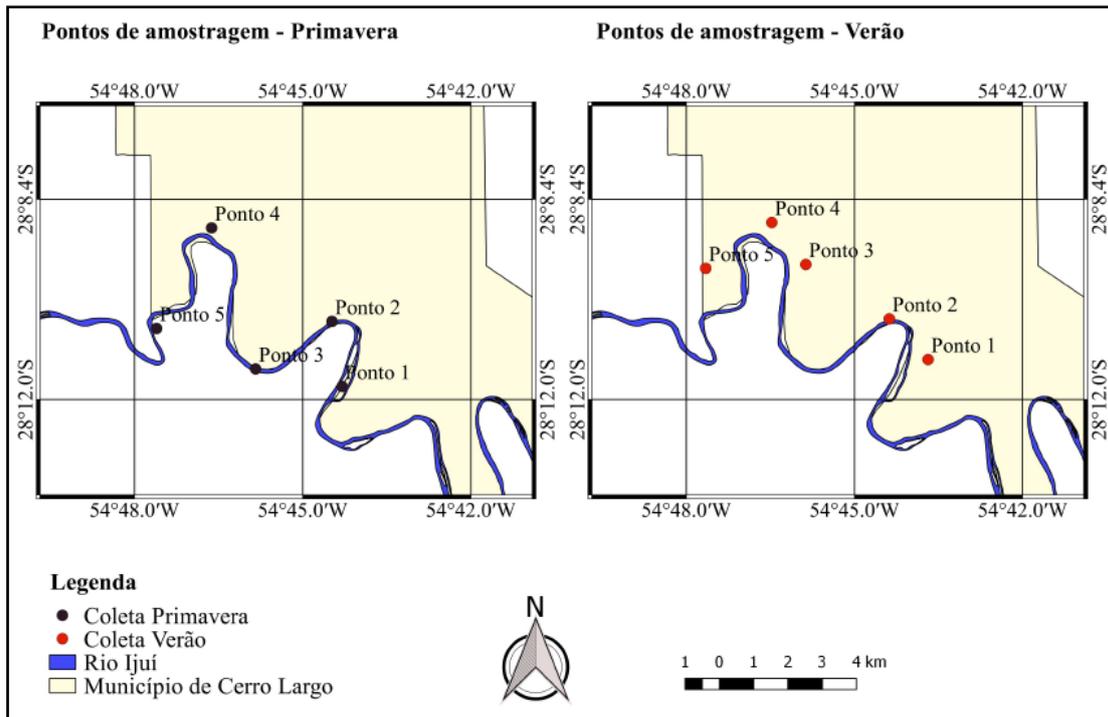


Fonte: elaborado pela autora, 2020.

Os pontos foram denominados como: Ponto 1 para o ponto de amostragem próximo da localidade da Linha Taquarussu (TA), Ponto 2 para o ponto de amostragem próximo da Ponte (PO), Ponto 3 para o ponto de amostragem próximo da localidade da Linha Santa Cruz (SC), Ponto 4 para o ponto de amostragem próximo da localidade da Linha Caçador Baixo (CB) e Ponto 5 para o ponto de amostragem próximo ao local denominado Fundão Ijuí (FI).

Para uma melhor visualização dos locais de amostragem, na Figura 4 estão demonstrados os locais de coleta correspondentes as estações da primavera e do verão. Na Figura 5 estão demonstrados os locais de coleta correspondentes as estações do outono e inverno.

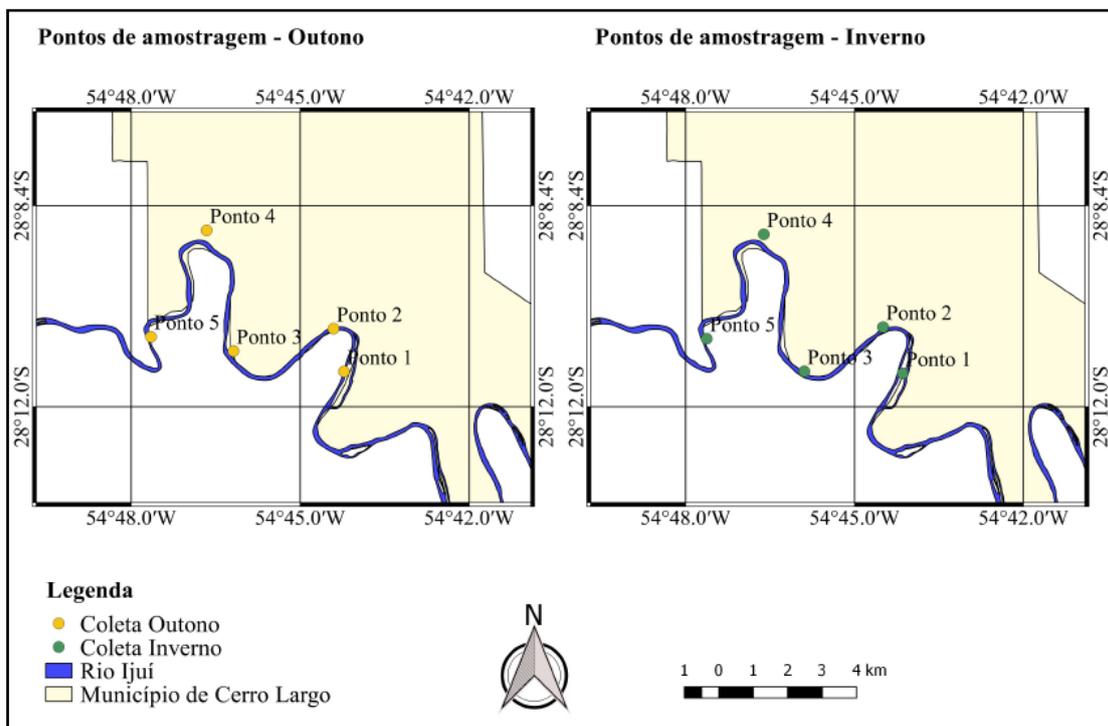
Figura 4 – Pontos de amostragem das estações primavera e verão.



Nota: Ponto 1: Linha Taquarussu (TA); Ponto 2: Ponte (PO); Ponto3: Santa Cruz (SC); Ponto 4: Caçador Baixo (CB); Ponto 5: Fundão Ijuí (FI).

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Figura 5 – Pontos de amostragem das estações outono e inverno.



Nota: Ponto 1: Linha Taquarussu (TA); Ponto 2: Ponte (PO); Ponto3: Santa Cruz (SC); Ponto 4: Caçador Baixo (CB); Ponto 5: Fundão Ijuí (FI).

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Para a seleção dos pontos de amostragem foram escolhidos locais mais afastados das margens do rio, de canais e pontos de lançamento de efluentes para haver melhor representatividade da amostra.

3.2 PROCEDIMENTOS DE COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

Ao total, quatro coletas de água foram realizadas no Rio Ijuí, durante o período de março a outubro no ano de 2019, sendo uma em cada estação do ano, verão (18/03/2019), outono (30/04/2019), primavera (23/10/2019) e inverno (02/07/2019).

A coleta e a preservação das amostras foram realizadas conforme recomenda o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da CETESB, em conjunto com a Agência Nacional das Águas (CETESB; ANA, 2011).

As amostras de água superficial foram coletadas a uma profundidade de 20 a 30 cm, evitando-se adentrar aos frascos de coleta resíduos da superfície hídrica. Sequencialmente, as amostras foram acondicionadas em frascos devidamente identificados e a preservação foi realizada por resfriamento e refrigeração a $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, com o propósito de retardar a ação biológica, a alteração dos compostos químicos, reduções acerca de compostos voláteis, bem como a precipitação de compostos e os possíveis efeitos de adsorção, conforme recomendado por parte do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB; ANA, 2011), até a chegada ao laboratório de Águas e Ecotoxicologia da UFFS.

As amostras para análise de agrotóxicos foram acondicionadas em frascos âmbar de 1 L, e para as análises bacteriológica (coliformes) as amostras foram acondicionadas em frascos de plástico de 0,1 L. Os frascos para acondicionamento das amostras referentes aos agrotóxicos foram previamente limpos em banho de detergente alcalino Extran® 5%, após, foram lavados com água da torneira e sequencialmente realizada a tríplice lavagem com água destilada. Quanto aos frascos para as amostras microbiológicas a limpeza foi realizada com imersão durante 24 h em hipoclorito de sódio, posteriormente foi realizada a lavagem dos frascos com água corrente, em seguida foi efetuada lavagem tríplice com água destilada e após os frascos secos, foram deixados durante 1 h em radiação Ultravioleta.

3.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

3.3.1 Determinação dos parâmetros de qualidade da água

As análises dos parâmetros de absorvância UV ($\lambda = 254$ nm), coliformes totais (P/N), coliformes *Escherichia coli*(P/N), cor aparente (uH) e nitrato (mg L^{-1}) foram realizadas *ex situ*, enquanto os parâmetros temperatura ($^{\circ}\text{C}$), OD (mg L^{-1}), pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e salinidade foram medidos *in situ* com a sonda multiparâmetro, YSI Professional Plus. Para fins de manter a acuracidade dos resultados, a sonda foi periodicamente calibrada.

Na Tabela 5 estão apresentados os parâmetros analisados, seguido das referências metodológicas e equipamentos de análise correspondentes.

Tabela 5 – Parâmetros de qualidade das águas superficiais do Rio Ijuí analisados.

Parâmetro / unidade	Referência Metodológica	Equipamento
Absorvância ($\lambda \sim 254\text{nm}$)	5910 B APHA (2005)	Evolution 201 UV-Visível Spectrophotometer
Coliformes totais (P/N) ⁴	SM 9221 C APHA (2005)	Kit COLItest®
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	2510 B APHA (2005)	Sonda YSI Professional Plus
Cor aparente (uH)	2120 B APHA (2005)	Colorímetro Del Lab
<i>Escherichia Coli</i> (P/N)	SM 9221 F APHA (2005)	Kit COLItest® - Ultravioleta (365 nm)
Nitrato (mg L^{-1})	4500 B APHA (2005)	Evolution 201 UV-Visível Spectrophotometer
Oxigênio dissolvido (mg L^{-1})	4500 G APHA (2005)	Sonda YSI Professional Plus
Ph	4500 APHA (2005)	Sonda YSI Professional Plus
Salinidade (mg L^{-1})	2520 D APHA (2005)	Sonda YSI Professional Plus
Sólidos sedimentáveis (mL L^{-1})	2540 F APHA (2005)	Cone de Imhoff
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	2550 B APHA (2005)	Sonda YSI Professional Plus
Turbidez (uT)	2130 B APHA (2005)	Turbidímetro PoliControl AP 2000

Nota: APHA: American Public Health Association; P/N: Positivo/Negativo

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

A escolha dos parâmetros de qualidade da água que foram determinados levou em consideração alguns dos parâmetros estabelecidos na Resolução CONAMA n° 357/2005, bem como o enquadramento do corpo hídrico e os usos preponderantes da água na região estudada.

3.3.2 Determinação de multiresíduos de agrotóxicos

A determinação de multiresíduos de agrotóxicos em amostras de águas superficiais do Rio Ijuí em um trecho do Município de Cerro Largo foram realizadas no Laboratório de Química Instrumental, sala 107 da UFFS, *Campus* Cerro Largo/RS, que consistiu no pré-tratamento das amostras por meio da utilização de técnicas de extração e pré-concentração utilizando-se do método de EFS e CLAE-EM.

Na Tabela 6 estão descritos os compostos determinados conjuntamente a classe, o grupo químico e a classificação toxicológica que cada agrotóxico apresenta. A escolha dos agrotóxicos se deu em função de sua utilização nas atividades agrícolas da região, disponibilidade de padrões em laboratório e considerando a compatibilidade com as técnicas analíticas e validação do método (Item 3.3.5).

Tabela 6 – Multiresíduos analisados, classe, grupo químico e classificação toxicológica de cada agrotóxico.

Parâmetro	Classe	Classificação toxicológica	Aplicação
2,4 D	Herbicida	Classe I	Arroz, aveia, cana-de-açúcar, centeio, cevada, eucalipto, milheto, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo
Atrazina	Herbicida	Classe III	Abacaxi, cana-de-açúcar, milho, milheto, pinus, seringueira e sorgo
Azoxistrobina	Fungicida	Classe III	Abacate, abóbora, abobrinha, alface, alho, ameixa, amendoim, arroz, aveia, azaleia, batata, begônia, berinjela, beterraba, cana-de-açúcar, caqui, chalota, cebola, cenoura, centeio, cevada, citros, couve-flor, crisântemo, feijão, figo, gérbera, girassol, goiaba, kalanchoe, mamão, manga, maracujá, melancia, melão, milho, milheto, morango, nectarina, pepino, pêssego, pimentão, rosa, sorgo e tomate
Bentazona	Herbicida	Classe III	Amendoim, arroz, feijão, milho, soja, trigo
Carbofurano	Inseticida, Cupinicida, acaricida e nematicida	Classe I	Banana e cana-de-açúcar
Ciproconazol	Fungicida	Classe III	Alho, arroz, aveia, cana-de-açúcar, eucalipto, figo, girassol, goiaba, maçã, melancia, melão, milho, soja, sorgo, trigo e uva.
Clomazona	Herbicida	Classe III	Arroz, batata, cana-de-açúcar, mandioca, melão, milho, pimentão e soja.
Difenoconazol	Fungicida	Classe I	Abacate, abóbora, abobrinha, alface, alho, ameixa, amendoim, antúrio, arroz, alstroeméria, aveia, azaleia, batata, begônia, beterraba, caqui, cebola, cenoura, cevada, cravo, citros, couve-flor, cravínea, crisântemo, ervilha, feijão, figo, gerânio, gérbera, girassol, goiaba, mamão, manga, maracujá, melancia, melão, milho, morango, nectarina, pepino, pêssego, pimentão, rosa, soja, sorgo e tomate, trigo, uva.
Epoxiconazol	Fungicida	Classe III	Amendoim, arroz, aveia, cana-de-açúcar, cevada, feijão, girassol, mandioca, milho, soja, sorgo, trigo.
Fipronil	Inseticida, Cupinicida	Classe II	Amendoim, araucária, arroz, batata, cevada, cana-de-açúcar, feijão, girassol, milho, pinus, soja, sorgo, trigo.
Imazapique	Herbicida	Classe II	Amendoim, arroz, cana-de-açúcar, milho, pastagem, soja.
Imzetapir	Herbicida	Classe III	Arroz, feijão e soja.
Malationa	Inseticida, Acaricida	Classe III	Alface, algodão, arroz, brócolis, citros, couve, couve-flor, feijão, milho, morango, pastagens, pepino, pêra, pêssego, repolho, rosa, soja, sorgo, trigo, tomate.

(continua)

Tabela 6 – Multiresíduos analisados, classe, grupo químico e classificação toxicológica de cada agrotóxico

(continuação)

Parâmetro	Classe	Classificação toxicológica	Aplicação
Metsulfurom			Arroz, aveia, cana-de-açúcar, centeio, cevada, citros, pastagens, trigo, triticales.
Penoxsulam	Herbicida	Classe III	Arroz.
Pirazossulfurom	Herbicida	Classe III	Arroz.
Piraclostrobina	Fungicida	-	Abacaxi, abóbora, abobrinha, alface, alho, amendoim, anonáceas, arroz, aveia, batata, beterraba, cana-de-açúcar, canola, cebola, cenoura, centeio, cevada, chuchu, citros, feijão, girassol, grão-de-bico, inhame, lentilha, linhaça, mandioca, maçã, mamão, manga, maracujá, melancia, melão, milho, milheto, nabo, pastagens, pepino, pêssego, pimenta, pimentão, pinhão, pinus, pupunha, quiabo, rabanete, romã, rosa, sálvia, seringueira, soja, sorgo, tomate, trigo, triticales, uva.
Pirimicarbe	Inseticida	Classe II	Alface, batata, couve-flor, couve, feijão, pepino, pimenta, repolho, rosa, trigo, tomate.
Profenofós	Inseticida acaricida	e Classe II	Amendoim, batata, canola, cebola, ervilha, feijão, girassol, mandioca, melancia, milho, pepino, repolho, rosa, soja, sorgo, trigo.
Propiconazol	Fungicida	Classe II	Alho, amendoim, arroz, aveia, cevada, citros, feijão, milho, soja, seringueira, soja, tomate, trigo.
Simazina	Herbicida	Classe III	Abacaxi, cana-de-açúcar, citros, milho, pinus, seringueira, sorgo e uva
Tebuconazol	Fungicida	Classe IV	Abacaxi, abóbora, abobrinha, acerola, alface, alho, almeirão, amendoim, arroz, aveia, batata, berinjela, beterraba, café, caqui, cebola, cenoura, centeio, cevada, chalota, chicória, chuchu, citros, couve, cravo, feijão, figo, gladiolo, goiaba, gramados, inhame, jiló, mamão, mandioca, manga, maracujá, maxixe, melancia, melão, milheto, milho, morango, mostarda, nabo, nectarina, nêspera, pepino, pêra, pêssego, pimentão, rabanete, repolho, rosa, seriguela, soja, sorgo, tomate, trigo, triticales e uva.
Tiametoxam	Inseticida	Classe III	Abacaxi, abobrinha, alface, agrião, alho, amendoim, arroz, aveia, batata, berinjela, café, cana-de-açúcar, cebola, cebolinha, cevada, citros, croentro, crisântemo, ervilha, feijão, figo, girassol, maçã, mamão, mandioca, manga, melancia, melão, milho, morango, pastagem, pepino, pêssego, pimentão, repolho, soja, sorgo, tomate, trigo e uva.
Trifloxistrobina	Fungicida	Classe II	Abacaxi, abóbora, abobrinha, acelga, acerola, alface, alho, almeirão, ameixa, amendoim, arroz, aveia, batata, beterraba, brócolis, cana-de-açúcar, caqui, cebola, cenoura, cevada, chicória, citros, couve-flor, feijão, girassol, goiaba, inhame, jiló, mamão, mandioca, manga, maracujá, maxixe, melancia, melão, milho, morango, mostarda, nabo, nectarina, nêspera, pepino, pêra, pêssego, pimentão, rabanete, repolho, soja, tomate, trigo e uva

Fonte: Elaborado pela autora, 2020. Adaptado de ANVISA, 2017.

3.3.3 Preparo das amostras

O preparo das amostras para análise de agrotóxicos foi realizado por meio de filtração por membrana de acetato de celulose de 0,45 μm . Houve a substituição da membrana filtrante sempre que ocorreu a saturação. A filtração por membrana de acetato proporcionou a remoção dos materiais sólidos suspensos a fim de evitar interferências na leitura e na pré-concentração das amostras, possibilitando a detecção de analitos em baixas concentrações através do CLAE-EM.

Foram filtrados 250 mL de amostra de água, com o auxílio de uma bomba de sucção, um kitassato, um copo de vidro, um funil, membranas filtrantes de acetato de celulose, garra para vedação dos itens, rolha de silicone. Na Figura 6 está apresentado o conjunto de equipamentos e utensílios utilizados para a filtração das amostras de água por membrana de acetato.

Figura 6 – Conjunto de equipamento para filtração da amostra de água por membrana.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Após a filtração, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de 250 mL para posterior acidificação com ácido fosfórico 50% até a amostra obter pH próximo de 3.

Em seguida foi realizada a pré-concentração por meio da técnica EFS. Esta técnica prevê o isolamento dos analitos de uma matriz complexa, a partir da sorção por meio de uma fase sólida, o sorvente (ZINI, 2016).

Antes de isolar os agrotóxicos (analitos), foi necessário o condicionamento dos cartuchos C_{18} , ou seja, a ativação do sorvente, por meio da adição de uma solução de 3 mL de metanol grau HPLC (99,8%), marca LiChorosolv®, em seguida houve a adição de 3 mL de

água ultrapura acidificada a pH 3. Conectou-se uma mangueira de politetrafluoretileno (PTFE) entre o balão volumétrico (contendo a amostra) e os cartuchos, dando início a extração que teve duração de aproximadamente 25 minutos por amostra.

O sistema EFS foi montado com uma cuba de vidro, acompanhado de uma tampa de plástico com orifícios, onde foram encaixados os cartuchos C₁₈ (Manifold), esse sistema foi ligado na bomba a vácuo, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Sistema para extração em fase sólida.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

A velocidade de passagem das alíquotas nos cartuchos foi controlada para que permanecesse com vazão ideal de passagem de 10 mL min⁻¹, a fim de permitir corretamente a adsorção dos componentes desejados pelo cartucho. Após percolada toda a amostra, os cartuchos foram envelopados com papel alumínio e acondicionados no freezer (por no máximo 3 meses) até a realização da eluição.

A eluição dos cartuchos foi realizada por meio do sistema *Manifold*, preparado com agulhas especiais para encaixe na parte interna e tubos volumétricos para a coleta das amostras. Foram percoladas duas alíquotas de 1 mL de metanol em cada cartucho para dessorver os resíduos de agrotóxicos, obtendo-se 2 mL de eluato. Ao final, o eluato concentrado foi armazenado em *vials* (frascos) de vidro específicos para a leitura no CLAE-EM.

3.3.4 Condições do sistema CLAE-EM e análise cromatográfica

As condições de detecção e separação cromatográficas foram otimizadas de acordo com a metodologia elaborada pelo Laboratório de Química Instrumental da UFFS a fim de obter a melhor detectabilidade para cada composto analisado. Os parâmetros empregados foram: o equipamento utilizado nas determinações foi o Cromatógrafo Líquido Shimadzu LC-MS 2020 conforme a Figura 8, com fonte de Ionização por Electrospray (ESI), analisador de massa tipo Quadrupolo e sistema de aquisição de dados LabSolutions®.

A separação cromatográfica dos multiresíduos de agrotóxicos foi realizada em coluna analítica Athena C18-WP, com temperatura do forno de coluna em 40 °C e a fase móvel composta por água ultrapura (A) e metanol (B), ambos com ácido fórmico 0,1% e formiato de amônia 5mmol L⁻¹, em modo gradiente de composição dos solventes conforme descrito na Tabela 7.

Figura 8 – Cromatógrafo líquido de alta eficiência e espectrômetro de massa.



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

A eluição foi por gradiente conforme apresentado na Tabela 7, com vazão de 0,2 mL min⁻¹, iniciando com 90% de A, totalizando 13 minutos de análise.

Tabela 7 – Gradiente de eluição da fase móvel.

Tempo (min)	Água ultrapura (%)	Metanol (%)
0,01	90	10
0,25	90	10
2	52	48
8	0	100
9	0	100
11	90	10
13	90	10

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

3.3.5 Validação do método para análise de resíduos de agrotóxicos em amostra de água

A validação do método para análise de resíduos de agrotóxicos foi otimizada de acordo com a metodologia elaborada no Laboratório de Química Instrumental da UFFS, de modo a garantir que atenda as exigências das aplicações analíticas. Desta forma, o método foi validado com base nas normas do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2019), para: seletividade, linearidade/faixa e trabalho/faixa; precisão; exatidão; limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item estão apresentados os dados obtidos referentes aos parâmetros da qualidade da água (físico-químicos e microbiológicos) do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo/RS, bem como à detecção de multiresíduos de agrotóxicos.

4.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS DA QUALIDADE DA ÁGUA

Seguem descritos os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos e microbiológicos comparados com os VMP previstos em legislação ambiental vigente no Brasil e no RS.

4.1.1 Absorvância UV

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados obtidos para absorvância UV ($\lambda - 254$ nm) nas 4 estações do ano de 2019.

Tabela 8 – Absorvância UV ($\lambda - 254$ nm) das amostras do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.

Absorvância ($\lambda - 254$ nm) dos pontos monitorados					
Estação	TA	PO	SC	CB	FI
Verão	0,46	0,42	0,53	0,53	0,33
Outono	0,20	0,34	0,27	0,28	0,20
Inverno	0,18	0,11	0,12	0,12	0,11
Primavera	0,10	0,08	0,08	0,11	0,06

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Para os pontos amostrados do Rio Ijuí (Figura3), foi possível observar que na estação do verão a absorvância variou de 0,33 a 0,53 ($\lambda - 254$ nm), na estação do outono de 0,20 a 0,34 ($\lambda - 254$ nm), na estação do inverno de 0,11 a 0,18 ($\lambda - 254$ nm), e na primavera de 0,06 a 0,11 ($\lambda - 254$ nm). Os resultados de identificação da absorvância podem estar relacionados com a presença de Matéria Orgânica Natural (MON), comumente encontrada em corpos hídricos, sendo que a quantidade presente de MON nas águas superficiais depende de características como clima, geologia e topografia (MATILAINEN, 2011).

A média das precipitações nas estações do verão de 223,4 mm, e do outono de 136,8 mm (WEATHER UNDERGROUND, 2019), remetem que os resultados de absorvância UV ($\lambda - 254$ nm) nessas estações podem estar associados ao índice de precipitações e o consequente aumento do escoamento superficial nestas épocas e corroboram com os resultados de absorvância UV ($\lambda - 254$ nm) maiores nestas estações.

Em termos de legislação não foi possível estabelecer relação entre a absorvância UV ($\lambda - 254$ nm) e as Resoluções CONAMA n° 357/2005, bem como a Lei Estadual n° 10.350/1994, pois elas não apresentam (NA) VMP estabelecidos para este parâmetro.

4.1.2 Coliformes totais e *Escherichia Coli*

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados referentes ao parâmetro de coliformes totais nas 4 estações do ano de 2019.

Tabela 9 – Coliformes totais das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.

Estação	Coliformes Totais (Positivo/Negativo) dos pontos monitorados				
	TA	PO	SC	CB	FI
Verão	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo
Outono	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo
Inverno	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo
Primavera	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Os resultados positivos acerca da presença de coliformes totais identificados em todos os pontos analisados (Figura 3) para todas as estações do ano podem estar relacionadas a despejos domésticos, comumente esgotos, ou ainda relacionados a dejetos animais devido ao fato de que o Rio Ijuí passa por áreas rurais dentro do município de Cerro Largo. Coliformes totais podem ocorrer também em águas com alto teor de matéria orgânica, como por exemplo, efluentes industriais ou material vegetal do solo em processo de decomposição (CETESB, 2018), portanto sua presença pode estar diretamente relacionada com as atividades realizadas na região.

A Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelece que as águas doces de Classe 2 destinadas ao uso de recreação de contato primário deverão ser atendidos os padrões de qualidade previstos na Resolução do CONAMA n° 274/2000, para as demais finalidades não

deverá exceder o limite de 1.000 coliformes termotolerantes por 100 mL em 80% de pelo menos seis amostras coletadas durante o período de um ano (BRASIL, 2005). No entanto, não foram realizadas análises quantitativas, apenas qualitativas, portanto não foi possível estabelecer relação de comparação entre os resultados obtidos para coliformes totais e a legislação.

Assim como para coliformes totais, na Tabela 10 é possível observar que 100% das amostras apresentaram presença de *Escherichia Coli*.

Tabela 10 – Coliformes *Escherichia Coli* das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.

<i>Escherichia Coli</i> (Positivo/Negativo) dos pontos monitorados					
Estação	TA	PO	SC	CB	FI
Verão	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo
Outono	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo
Inverno	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo
Primavera	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Referente ao parâmetro *Escherichia Coli*, os resultados de todos os pontos analisados, assim como para todas as estações do ano foram positivos. Para o PROSAB (2003), a maioria das cepas de *Escherichia Coli* é habitante da flora bacteriana do trato gastrointestinal de seres humanos e animais e conforme a CETESB (2018), está presente em quantidades elevadas nas fezes de humanos, mamíferos e pássaros, sendo raramente encontradas em água ou solo que não tenham recebido contaminação fecal. Desta forma, entende-se ser possível associar a presença de coliformes totais e *Escherichia Coli* com a principal fonte de contaminação das águas superficiais, o lançamento de efluentes domésticos (PROSAB, 2009), diretamente nos rios afluentes do Rio Ijuí, usualmente associados à drenagem pluvial urbana, a presença de animais e as atividades realizadas na região.

Considerando a legislação, as Resoluções CONAMA n° 357/2005, bem como a Lei Estadual n° 10.350/1994 não foi possível estabelecer relação entre estas e os resultados obtidos para a *Escherichia Coli*. Entretanto, este parâmetro poderá ser determinado em substituição ao parâmetro de coliformes termotolerantes de acordo com os limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente (BRASIL, 2005).

4.1.3 Condutividade elétrica

Os resultados obtidos para a condutividade elétrica estão descritos na Tabela 11 para as 4 estações do ano de 2019.

Tabela 11 – Condutividade elétrica das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.

Estação	Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) dos pontos monitorados				
	TA	PO	SC	CB	FI
Verão	65,0	58,0	71,0	66,0	66,0
Outono	60,0	60,0	62,0	62,0	65,0
Inverno	17,3	17,3	17,4	17,1	17,3
Primavera	19,2	21,1	22,4	22,3	22,0

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Na Tabela 11 é possível observar que a variação dos valores mínimos e máximos de condutividade elétrica foi de 58,0 a 71,00 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação do verão, de 60,0 a 65,00 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação do outono, de 17,1 a 17,4 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação do inverno e de 19,0 a 22,4 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação da primavera.

A presença do reservatório de acumulação, destinado para abastecimento de PCH a jusante dos pontos de amostragem, pode ter favorecido o aumento da condutividade elétrica (SEMA, 2012), além de ser intensificado com a ocorrência de lançamento de esgoto ou fontes de nutrientes, corroborando com o descrito por Libânio (2010).

Condutividade elétrica acima de 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$ é um indicativo de ambiente contaminado (CETESB, 2018), desta forma, conforme a Tabela 11 foi possível verificar que para todas as estações analisadas durante o ano de 2019 a condutividade elétrica se manteve abaixo de 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$ podendo ser um indicativo de ambiente com menor índice de contaminação por despejos orgânicos, no entanto, somente em relação aos pontos e no período amostrado.

Com relação à legislação, não foi possível relacionar os resultados obtidos para condutividade elétrica com as Resoluções CONAMA n° 357/2005, bem como a Lei Estadual n° 10.350/1994, pois estas não apresentam VMP para este parâmetro.

4.1.4 Cor aparente

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados obtidos nas análises do parâmetro de cor aparente das 4 estações do ano de 2019.

Tabela 12 – Cor aparente das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.

Estação	Cor aparente (uH) dos pontos monitorados				
	TA	PO	SC	CB	FI
Verão	487	475	499	500	424
Outono	476	461	461	430	464
Inverno	70,6	12,3	12	12	12
Primavera	500	484	481	478	475

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 12, foi possível observar que na estação do verão houve variação da cor aparente de 424 a 500 uH, na estação do outono de 430 a 476 uH, na estação do inverno de 12 a 70,6 uH e na estação da primavera a variação de cor aparente foi de 475 a 500 uH.

Os resultados obtidos acerca deste parâmetro podem estar relacionados a presença de sólidos dissolvidos, principalmente material orgânico e inorgânico em estado coloidal, dentre estes podem ser mencionados substâncias naturais resultantes da decomposição de compostos orgânicos, ou ocasionados pelo lançamento de esgotos domésticos e industriais que também formam material orgânico em estado coloidal, reforçando o que foi descrito por Von Sperling (2007). Ou ainda, devido a presença de compostos inorgânicos como óxidos de ferro e manganês comumente presentes em diversos tipos de solos (CETESB, 2018), inclusive no solo do tipo Latossolo, característico do local de estudo.

Em termos de legislação, não foi possível relacionar os resultados obtidos com as Resoluções CONAMA n° 357/2005, bem como a Lei Estadual n° 10.350/1994, pois estas não apresentam VMP para o parâmetro cor aparente para águas doces de Classe 2.

4.1.5 Nitrato

Na Tabela 13 estão apresentados os valores obtidos para o parâmetro de nitrato nas 4 estações do ano de 2019.

Tabela 13 – Nitrato nas amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.

Estação	Nitrato (mg L ⁻¹) dos pontos monitorados				
	TA	PO	SC	CB	FI
Verão	0,85	1,44	0,81	0,65	1,40
Outono	0,77	0,62	0,37	0,49	0,65
Inverno	1,39	0,84	1,21	0,48	0,35
Primavera	1,21	1,47	1,21	0,70	0,67

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Conforme a Tabela 13 é possível verificar que as concentrações de nitrato variaram de 0,65 a 1,44 mg L⁻¹ na estação do verão, de 0,37 a 0,77 mg L⁻¹ na estação do outono, de 0,35 a 1,39 mg L⁻¹ na estação do inverno e de 0,67 a 1,47 na estação da primavera, desta forma, foi possível verificar que houve a detecção de nitrato em todas as amostras analisadas. A presença de nitrato na água do Rio Ijuí corrobora com o descrito por Britto (2015), o qual cita que a presença do nitrato está usualmente relacionada como lançamento de esgotos domésticos, ou até mesmo pelo fato desse parâmetro ser característico das águas naturais.

Considerando que a Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelece limite de 10 mg L⁻¹ para águas de Classe 2 foi possível verificar que todos os pontos analisados, nas 4 estações do ano atendem o limite estabelecido pela Resolução CONAMA n° 357/2005. Com relação à Lei Estadual n° 10.350/1994 não foi possível estabelecer relação com os resultados obtidos, pois esta não apresenta VMP para o parâmetro de nitrato.

4.1.6 Oxigênio dissolvido

Na Tabela 14 estão apresentados os valores obtidos para o parâmetro de OD nas 4 estações do ano de 2019.

Tabela 14 – Oxigênio dissolvido das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.

Estação	Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹) dos pontos monitorados				
	TA	PO	SC	CB	FI
Verão	5,3	6,1	5,6	5,5	5,6
Outono	8,3	8,5	7,8	6,7	7,7
Inverno	9,5	9,4	9,1	8,8	8,9
Primavera	7,1	6,9	7,2	7,4	7,3

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Conforme a Tabela 14 foi possível verificar variação de OD de 5,3 mg L⁻¹ a 6,1 mg L⁻¹ referente a leitura na estação do verão, valores de mínima de 6,7 mg L⁻¹ e máxima de 8,5 mg L⁻¹ no outono, valores de 8,8 mg L⁻¹ para a mínima e de 9,5 para a máxima no inverno, e valores de 6,9 para a mínima e 7,2 mg L⁻¹ para a máxima na primavera.

O OD é inversamente proporcional à temperatura (LIBÂNIO, 2010), desta forma foi possível inferir, conforme apresentado na Tabela 14 que os menores valores obtidos para OD correspondem às estações do ano que apresentaram as maiores médias de temperaturas (verão e primavera), enquanto os maiores resultados obtidos para OD correspondem às estações do ano com menores temperaturas (outono e inverno).

A concentração de OD na água depende da temperatura, salinidade, turbulência, atividade fotossintética e pressão do oxigênio na atmosfera. Esse parâmetro tem papel fundamental no processo de autodepuração dos corpos hídricos superficiais (PROSAB, 2009), conseqüentemente, as estações que apresentam temperaturas menores apresentam maior concentração de OD disponível e conseqüentemente poderão apresentar maior potencial de autodepuração.

Valores de OD abaixo de 2 mg L⁻¹ caracterizam situação hipóxia e comprometerem a vida aquática, principalmente de peixes, já as águas consideradas de boa qualidade apresentam concentrações geralmente superiores a 5mg L⁻¹ (ANA, 2018). Deste modo, a partir dos resultados obtidos para este parâmetro, foi identificado que a qualidade da água atende as necessidades para a manutenção da vida aquática nos pontos analisados.

Quanto à legislação, a Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelece o limite mínimo de 5mg L⁻¹ de OD, ou seja, para todos os pontos amostrados (Figura 3), durante as 4 estações do ano, foi possível observar que os resultados estão de acordo com o limite estabelecido pela resolução para águas superficiais enquadradas como Classe 2. Quanto a Lei Estadual n° 10.350/1994 não foi possível estabelecer relação com os resultados obtidos, pois esta não apresenta VMP para o parâmetro de OD.

4.1.7 pH

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados referentes ao parâmetro pH durante as 4 estações do ano.

Tabela 15 – Valor de pH das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.

pH dos pontos monitorados					
Estação	TA	PO	SC	CB	FI
Verão	7,24	7,42	7,40	7,37	7,24
Outono	7,70	7,72	7,83	7,82	8,36
Inverno	7,91	7,78	7,74	7,70	7,62
Primavera	7,93	7,66	7,61	7,64	7,30

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Na Tabela 15 foi possível observar que os valores de pH variaram de 7,24 e 7,42 no verão, de 7,70 a 8,36 no outono, de 7,62 a 7,91 no inverno e de 7,30 a 7,93 na primavera. O valor do pH tem influência sobre os ecossistemas aquáticos e sobre a fisiologia de diversas espécies, sendo que os valores de pH entre 6,0 e 9,0 são bons para a proteção da vida aquática (CETESB, 2018), desta forma, foi possível inferir que os resultados obtidos, estão de acordo com o indicado pela CETESB para a manutenção da qualidade de vida aquática.

Quanto à legislação, a Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelece limites de pH entre 6,0 e 9,0, desta forma, foi possível concluir que resultados obtidos estão de acordo com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 357/2005 para águas superficiais de Classe 2. Quanto a Lei Estadual n° 10.350/1994 não foi possível estabelecer relação com os resultados obtidos, pois esta não apresenta VMP para o parâmetro pH.

4.1.8 Salinidade

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados referentes ao parâmetro de salinidade durante as 4 estações do ano.

Tabela 16 – Salinidade das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.

Salinidade (mg L⁻¹) dos pontos monitorados					
Estação	TA	PO	SC	CB	FI
Verão	-	-	-	-	-
Outono	-	-	-	-	-
Inverno	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Primavera	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Nas estações do verão e do outono não houve determinação da salinidade, enquanto nas estações do inverno e da primavera os resultados de todas as amostras se mantiveram em $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Os valores reduzidos se comparado a Classe do corpo hídrico remetem a contaminação menos severa no local. E os valores obtidos, apesar de reduzidos ($0,01 \text{ mg mL}^{-1}$) podem estar relacionados ao lançamento de águas residuárias domésticas e industriais, ou por causas naturais como, pelo intemperismo e composição das rochas e solos da bacia, corroborando com Libânio (2010). A poluição das águas superficiais por nutrientes e agrotóxicos oriundos das atividades agrícolas podem aumentar a salinidade (ANA, 2011), uma vez que a Bacia Hidrográfica do Uruguai sofre poluição associada ao uso de agrotóxicos, ratificando o que foi descrito pelo MMA (2006), sendo portanto, um importante parâmetro a ser monitorado neste corpo hídrico.

Em termos de legislação a Resolução CONAMA n° 357/2005 não estabelece VMP para o parâmetro de salinidade, no entanto, define que água doce são aquelas cuja salinidade sejam inferiores a 0,5% (500 mg L^{-1}), desta forma, o Rio Ijuí se enquadra como corpo hídrico de água doce, e condiz com o enquadramento Classe 2 determinado pela Resolução SEMA n° 111/2012. Quanto à Lei Estadual n° 10.350/1994 não foi possível estabelecer relação com os resultados obtidos para salinidade, pois estas não apresentam VMP.

4.1.9 Sólidos sedimentáveis

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados referentes ao parâmetro sólidos sedimentáveis durante as 4 estações do ano.

Tabela 17 – Sólidos sedimentáveis das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.

Estação	Sólidos sedimentáveis (mg L^{-1}) dos pontos monitorados				
	TA	PO	SC	CB	FI
Verão	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00
Outono	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Inverno	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Primavera	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Foi possível observar, conforme apresentado na Tabela 17 que os valores de sólidos sedimentáveis apresentaram-se iguais ou próximos a zero na maioria dos resultados. No verão

apenas o PO apresentou sedimentação de 0,12 mg L⁻¹. No outono não houve sedimentação de sólidos em nenhuma das amostras, no inverno apenas no ponto TA apresentou 0,03 mg L⁻¹ e para a primavera apenas o TA resultou em 0,1 mg L⁻¹. Tais valores podem estar associados ao ponto de coleta, longe das margens do Rio Ijuí, uma vez que somente processos erosivos mais expressivos seriam passíveis de percepção por meio desta análise.

A entrada de sólidos na água pode ocorrer não somente a processos erosivos, está também associada ao lançamento de resíduos ou esgotos (FUNASA, 2014), corroborando com os problemas apresentados na Bacia do Rio Uruguai, bem como em sua Sub-bacia do Rio Ijuí, onde existem problemas relacionados ao lançamento de efluentes, e de processos erosivos decorrentes das atividades realizadas no local (MMA, 2006). Nesse contexto, destaca-se a importância da Lei Federal nº 12.651/2012, que estabelece dentre outros, as APP, devido ao papel fundamental que elas desenvolvem na proteção dos recursos hídricos, estabilidade geológica, da fauna, da flora e na proteção do solo (BRASIL, 2012).

Em termos de legislação, não foi possível estabelecer relação entre sólidos sedimentáveis e as Resoluções CONAMA nº 357/2005, bem como a Lei Estadual nº 10.350/1994, pois nestas não estão apresentados VMP para sólidos sedimentáveis.

4.1.10 Temperatura

Na Tabela 18 estão apresentados os resultados das análises das amostras de água referente ao parâmetro de temperatura para as 4 estações do ano de 2019.

Tabela 18 – Temperatura das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.

Estação	Temperatura (°C) dos pontos monitorados				
	TA	PO	SC	CB	FI
Verão	27,9	28,4	23,4	28,2	26,2
Outono	22,4	21,8	22,9	24,1	23,0
Inverno	16,5	16,9	16,6	17,2	17,3
Primavera	26,1	26,5	24,9	26,3	26,3

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

De acordo com a Tabela 18 a temperatura da água apresentou variação de 23,4 a 28,4 °C na análise da estação do verão, de 21,8 a 24,1 °C no outono, de 16,5 a 17,3 °C no inverno e de 24,9 a 26,5 °C na primavera.

As variações de temperatura em corpos de água são consequências do regime climático normal, a temperatura sofre influência de fatores como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade (CETESB, 2018), desta forma foi possível afirmar que as variações de temperaturas fazem parte do regime climático natural do local monitorado.

Levando em consideração as Resoluções CONAMA n° 357/2005, n° 430/2011 e a Lei Estadual n° 10.350/1994 não foi possível estabelecer relação entre os resultados obtidos para temperatura e a legislação, pois estas não apresentam valores estabelecidos para águas superficiais de Classe 2. Entretanto, a Resolução CONAMA n° 430/2011 estabelece limite de temperatura para o lançamento de efluentes, determinando que estes tenham temperatura inferior a 40 °C e acarretem alteração de no máximo 3 °C no corpo receptor, no limite da zona de mistura (BRASIL, 2005; 2011).

4.1.11 Turbidez

Na Tabela 19 estão apresentados os resultados referentes ao parâmetro de turbidez durante as 4 estações do ano de 2019.

Tabela 19 – Turbidez das amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo.

Estação	Turbidez (uT) dos pontos monitorados				
	TA	PO	SC	CB	FI
Verão	73	74	57	108	42
Outono	56	38	44	31	28
Inverno	11	13	13	10	10
Primavera	53	30	29	27	27

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Com relação a turbidez, conforme a Tabela 19 foi possível verificar variação de 57 a 108 uT no verão, de 28 a 56 uT no outono, de 10 a 13 uT no inverno e de 27 a 53 uT na primavera.

A turbidez é ocasionada pela presença de sólidos em suspensão o que pode ocorrer naturalmente, ou através da erosão dos solos, embora esgotos domésticos ou outras fontes de poluição também possam elevar a turbidez (ANA, 2018). O lançamento *in natura* de esgotos nos rios e arroios, erosão e assoreamento dos cursos d'água são problemas na região das

Missões (COREDE Missões, 2017), então foi possível inferir que os resultados obtidos para turbidez estão relacionados com as características naturais do solo, bem com o lançamento de esgotos e os processos erosivos que a região sofre.

Considerando a Resolução CONAMA n° 357/2005, o limite estabelecido para turbidez é de até 100 uT, desta forma foi possível observar que no ponto CB, na amostragem realizada na estação do verão, o limite estabelecido pela resolução não foi atendido. Para os demais pontos analisados, durante as 4 estações do ano os limites foram atendidos. Quanto a Lei Estadual n° 10.350/1994 não foi possível estabelecer relação com os resultados obtidos para turbidez, pois esta não apresenta VMP.

4.2 DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE MULTIRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS

Por meio da CLAE-EM, foram determinados os agrotóxicos 2,4-D, atrazina, azoxistrobina, bentazona, carbofurano, ciproconazol, clomazona, difenoconazol, epoxiconazol, fipronil, imazapique, imazetapir, malationa, metsulfurom, penoxsulam, piraclostrobina, pirazossulfurom, pirimicarbe, profenofós, propiconazol, simazina, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina de cinco pontos de amostragem de água em um trecho do percurso do Rio Ijuí, no município de Cerro Largo (Figura 3), nas 4 estações do ano de 2019.

4.2.1 Determinação de multiresíduos de agrotóxicos

Na Tabela 20 estão apresentados os resultados das análises de multiresíduos de agrotóxicos referente às estações da primavera e do verão, enquanto que, na Tabela 21 estão apresentados os resultados de multiresíduos de agrotóxicos referente as estações do outono e inverno.

Tabela 20 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo nas estações da Primavera e do Verão.

Agrotóxicos	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$										
	Primavera					Verão					
	TA	PO	SC	CB	FI	TA	PO	SC	CB	FI	LQ _m
2,4-D	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,000
Atrazina	0,167	0,063	0,049	0,072	0,069	<LQ	0,055	0,019	0,013	0,027	0,010
Azoxistrobina	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,040
Bentazona	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	ND	<LQ	ND	0,020
Carbofurano	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	ND	<LQ	ND	0,020
Ciproconazol	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	0,086	<LQ	0,043	0,040
Clomazona	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,040
Difenoconazol	ND	ND	<LQ	ND	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	0,100
Epoxiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,020
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,040
Imazapique	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	ND	<LQ	ND	0,010
Imazetapir	0,015	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	0,010	<LQ	0,010	0,010
Malationa	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	0,207	0,737	<LQ	<LQ	0,200
Metsulfurom	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,100
Penoxsulam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,040
Piraclostrobina	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	ND	<LQ	ND	0,200
Pirazossulfurom	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ	ND	<LQ	0,040
Pirimicarbe	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,080
Profenofós	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	ND	1,791	ND	0,200
Propiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,020
Simazina	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,040
Tebuconazol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,100
Tiametoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,200
Trifloxistrobina	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ	2,744	<LQ	0,200

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí; ND: Não Detectado; LQm: Limite de Quantificação do método; < LQm: abaixo do Limite de Quantificação do método.

Fonte: elaborada pela autora, 2020.

Tabela 21 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de água do Rio Ijuí no trecho do Município de Cerro Largo nas estações do Outono e Inverno.

Agrotóxicos	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$										
	Outono					Inverno					LQ _m
	TA	PO	SC	CB	FI	TA	PO	SC	CB	FI	
2,4-D	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,000
Atrazina	0,014	0,014	0,014	0,014	0,015	ND	0,220	0,056	0,136	0,141	0,010
Azoxistrobina	<LQ	0,049	<LQ	<LQ	<LQ	-	-	-	-	-	0,040
Bentazona	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	0,020
Carbofurano	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ	0,020
Ciproconazol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	ND	0,040
Clomazona	ND	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-	-	0,040
Difenoconazol	ND	ND	ND	ND	ND	0,133	<LQ	0,240	<LQ	<LQ	0,100
Epoconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,020
Fipronil	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	ND	<LQ	2,215	<LQ	<LQ	0,040
Imazapique	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	0,010
Imazetapir	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	ND	ND	0,010
Malationa	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-	-	-	-	-	0,200
Metsulfurom	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,100
Penoxsulam	ND	ND	ND	ND	ND	0,052	ND	ND	ND	ND	0,040
Piraclostrobina	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	ND	<LQ	<LQ	0,200
Pirazossulfurom	ND	ND	<LQ	ND	ND	0,064	ND	ND	ND	ND	0,040
Pirimicarbe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,080
Profenofós	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,200
Propiconazol	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	0,020
Simazina	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	ND	ND	0,040
Tebuconazol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	0,100
Tiametoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	0,200
Trifloxistrobina	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,200

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí; ND: Não Detectado; LQm: Limite de Quantificação do método; < LQm: inferior ao Limite de Quantificação do método.

Fonte: elaborada pela autora, 2020.

As informações de forma sintetizada, acerca dos resultados de multiresíduos de agrotóxicos detectados e não quantificados ($< LQ_m$), pelo menos uma vez, em pelo menos um dos pontos de amostragem, referente às estações primavera, verão, outono e inverno estão apresentadas no Apêndice I, na Tabela 22.

As informações de forma sintetizada, acerca dos multiresíduos de agrotóxicos detectados e quantificados, pelo menos uma vez, em pelo menos um dos pontos de amostragem, referente às estações primavera, verão, outono e inverno, estão apresentadas no Apêndice I, na Tabela 23.

Os resultados apresentados nas Tabelas 20 e 21 estão descritos, a seguir, em termos de multiresíduos de agrotóxicos identificados e não quantificados ($< LQ_m$) e de multiresíduos identificados e quantificados (LQ_m).

4.2.1.1 Multiresíduos de agrotóxicos identificados e não quantificados

Conforme foi possível verificar a partir das Tabelas 20 e 21, para as análises das amostras de água do Rio Ijuí, realizadas durante o ano de 2019, foram detectados $< LQ_m$ pelo menos uma vez os resíduos dos princípios ativos de atrazina, azoxistrobina, bentazona, carbofurano, ciproconazol, 2,4-D, difenoconazol, epoxiconazol, fipronil, imazapique, imazetapir, malationa, piraclostrobina, pirazossulfurom, pirimicarbe, profenofós, propiconazol, simazina, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina.

Na estação da primavera, foi possível verificar a partir das amostras de água analisadas, conforme apresentado na Tabela 20, que entre os agrotóxicos determinados, houve a detecção, porém abaixo do Limite de Quantificação do método ($< LQ_m$), de 2,4-D e tebuconazol em todos os pontos de amostragem. Foram detectados ainda, $< LQ_m$ azoxistrobina (FI) e difenoconazol (SC).

Na estação do verão, conforme apresentado na Tabela 20 foi possível observar que foram detectados, porém $< LQ_m$ os agrotóxicos de 2,4-D, azoxistrobina, epoxiconazol, fipronil, pirimicarbe, propiconazol, simazina e tebuconazol em todos os pontos de amostragem. Foram detectados, ainda, $< LQ_m$ a atrazina (TA), bentazona (TA, PO, e CB), carbofurano (TA, PO e CB), ciproconazol (TA, PO CB), difenoconazol (TA e PO), imazapique (TA, PO e CB), imazetapir (TA, PO e CB), malationa (TA, CB e FI), piraclostrobina (TA, PO e CB), pirazossulfurom (TA, PO, SC e FI), profenofós (PO) e trifloxistrobina (TA, PO, SC, FI). Entre os agrotóxicos detectados, porém não quantificados,

na estação do verão, o 2,4-D (herbicida), atrazina (herbicida) estão entre os mais vendidos no Brasil (IPEA, 2019).

Na estação do outono, conforme apresentado na Tabela 21, foi possível verificar que houve detecção, porém $< LQm$, em todos os pontos de amostragem dos multiresíduos de agrotóxico 2,4-D, bentazona, ciproconazol, malationa, simazina e tebuconazol. Foram detectados ainda, abaixo do $< LQm$, a azoxistrobina (TA, SC, CB, FI), fipronil (PO, SC, CB e FI), imazetapir (PO, SC, CB e FI), pirazossulfurom (SC) e propiconazol (TA e CB).

Na estação do inverno, conforme apresentado na Tabela 21, foi possível observar que foram detectados, porém $< LQm$, os multiresíduos de agrotóxicos de e trifloxistrobina em todos os pontos de amostragem. Foram detectados ainda, porém $< LQm$ o multiresíduos de 2,4-D (PO, SC, CB e FI), bentazona (CB e FI), carbofurano (SC, CB e FI), ciproconazol (SC), difenoconazol (PO, CB e FI), fipronil (PO, CB e FI), imazapique (SC), piraclostrobina (TA, PO, CB e FI), propiconazol (TA e CB), tebuconazol (PO e SC), tiametoxam (SC).

Os parâmetros de agrotóxicos detectados, porém não quantificados, nas amostras de água do Rio Ijuí, durante o ano de 2019, correspondem aos indicados para as culturas praticadas na região da Bacia do Rio Ijuí (Tabela 3), desta forma, a presença de traços dos agrotóxicos determinados corrobora com as intensas atividades agrícolas realizadas na região das Missões (MMA, 2006).

A concentração traço detectada destes agrotóxicos pode ter relação com o K_{oc} destes compostos, devido a capacidade de ficarem adsorvidos ao solo superficial e não atingirem camadas mais profundas, bem como com relação ao $t_{1/2}$, que em alguns casos pode ter sido reduzida, devido o intervalo de tempo entre a aplicação do composto e a análise, o que pode ter permitido a degradação do composto no meio ambiente.

A determinação, porém, não quantificação dos agrotóxicos se deu pelo fato da concentração detectada desses compostos estarem $< LQm$, com base nos valores dos LQm validados pelo Laboratório de Química Instrumental considerando os procedimentos descritos no INMETRO (2018) e conforme apresentados nas Tabelas 20 e 21.

4.2.1.2 Multiresíduos de agrotóxicos identificados e quantificados

Conforme foi possível verificar a partir das Tabelas 20 e 21, para as análises das amostras de água do Rio Ijuí, realizadas durante o ano de 2019, foram detectados acima do LQm pelo menos uma vez os resíduos dos princípios ativos de atrazina, azoxistrobina,

ciproconazol, difenoconazol, fipronil, imazetapir, malationa, penoxsulam, pirazossulfurom, profenofós e trifloxistrobina.

A atrazina foi detectada e quantificada em todas as amostras das estações da primavera e do outono. Na estação do verão, a atrazina somente não foi quantificada no ponto TA, nos demais pontos, houve detecção e quantificação. Na estação do inverno, a atrazina foi ND apenas no ponto TA, para as demais amostras de água houve detecção e quantificação.

A azoxistrobina foi quantificada na estação do outono (PO). O ciproconazol foi quantificado na estação do verão (SC e FI). O difenoconazol foi quantificado na estação do inverno (TA e SC). O fipronil foi quantificado na estação do inverno (SC). O imazetapir foi determinado na estação da primavera (TA), na estação do verão (SC e FI). A malationa foi determinada na estação do verão (PO e SC). O penoxsulam foi determinado na estação do inverno (TA). O pirazossulfurom foi determinado na estação do inverno (TA). O profenofós foi determinado na estação do verão (CB) e a trifloxistrobina foi determinada na estação do verão (CB).

A detecção e quantificação de traços desses agrotóxicos nas águas superficiais amostradas corrobora com que a utilização de insumos químicos, aplicação de agrotóxicos nas atividades agrícolas e a mecanização a região das Missões apresentam problemas ambientais relacionados a contaminação do solo e da água, devido ao uso indiscriminado de agrotóxicos, perda de solo fértil por erosão e desmatamento das margens dos rios (COREDE Missões, 2017).

4.2.1.2.1 Estação Primavera

Conforme descrito na Tabela 20, para as amostras de água analisadas na estação da primavera, foram identificados e quantificados acima do LQm os multiresíduos de agrotóxicos dos herbicidas atrazina e imazetapir, estando os demais compostos ausentes ou em concentração < LQm.

A atrazina, herbicida de classificação toxicológica III (Tabela 6), foi detectada em todos os pontos, nas concentrações de $0,167 \mu\text{g L}^{-1}$ (TA), $0,063 \mu\text{g L}^{-1}$ (PO), $0,049 \mu\text{g L}^{-1}$ (SC), $0,072 \mu\text{g L}^{-1}$ (CB) e $0,069 \mu\text{g L}^{-1}$ (FI). Considerando as culturas da Região das Missões, a época de plantio (Tabela 3) e a data da coleta das amostras, pode-se remeter que a atrazina tenha sido utilizada na cana-de-açúcar e milho, uma vez que o plantio das culturas de cana-de-açúcar é realizado entre o início de abril até o final de outubro, enquanto o plantio de milho é realizado entre o início do mês de julho ao final de dezembro (CONAB, 2019),

correspondendo às estações da primavera e do inverno, inclusive coincidindo com a data da coleta das amostras, de forma a corroborar que esses compostos tenham sido utilizados nas culturas da região.

O herbicida de toxicologia III, imazetapir foi detectado na concentração de $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$ (TA). Considerando que no RS o período de plantio da soja é realizado entre o início do mês de outubro até o final de janeiro (CONAB, 2019), e uma das coletas também foi realizada na mesma época do início do plantio da soja (de outubro ao final de janeiro), foi possível inferir que o imazetapir possivelmente tenha sido utilizado nesta cultura. Em virtude desse composto ser considerado altamente persistente, com $t_{1/2} \geq 60$ dias, lixiviável no perfil do solo, com potencial associado a perdas por escoamento superficial entre médio e alto, podendo, portanto, causar contaminação aos recursos hídricos superficiais (RODRIGUES, 2016), tal composto pode ter atingido o corpo hídrico devido a ocorrência das chuvas nessa estação Weather Underground (2019) e consequentemente ocorrência de drenagem de áreas onde houve aplicação dos agrotóxicos.

Quanto à legislação, aos agrotóxicos determinados nos pontos amostrados, na estação da primavera foi possível estabelecer relação apenas com a atrazina. Para este parâmetro a Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelece limite de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, deste modo, foi possível ratificar que a atrazina atende os limites estabelecidos na referida resolução para todos os pontos quantificados nessa estação. Quanto a Lei Estadual n° 10.350/1994 não foi possível estabelecer relação com os resultados obtidos para os agrotóxicos, pois esta não apresenta VMP.

4.2.1.2.2 Estação Verão

De acordo com a Tabela 20, nas amostras realizadas nesta estação, foram identificados acima do LQm o herbicida atrazina, o fungicida ciproconazol, o herbicida imazetapir, os inseticidas e acaricidas malationa e profenofós e o fungicida trifloxistrobina, estando os demais compostos ausentes ou abaixo do LQm.

Conforme apresentado na Tabela 20, o resíduo de atrazina foi detectado nas concentrações de $0,055 \mu\text{g L}^{-1}$ (PO), $0,019 \mu\text{g L}^{-1}$ (SC), $0,013 \mu\text{g L}^{-1}$ (CB) e $0,027 \mu\text{g L}^{-1}$ (FI). A atrazina é recomendada para as culturas de cana-de-açúcar e milho (Tabela 3). Considerando a data da coleta da amostra, a época de plantio da cultura de cana-de-açúcar e o $t_{1/2}$ de aproximadamente 75 dias da atrazina no solo (IUPAC, 2020) não foi possível inferir que sua detecção tenha relação o plantio da cana-de-açúcar. No entanto, considerando que o

plantio do milho (Tabela 3) pode ser realizado em duas épocas do ano, de julho a dezembro e de janeiro ao final de abril, foi possível inferir que sua detecção estava associada ao uso da atrazina na plantação desta cultura.

O ciproconazol foi detectado nas concentrações de $0,086 \mu\text{g L}^{-1}$ (SC) e $0,043 \mu\text{g L}^{-1}$ (FI). Conforme apresentado na Tabela 3 o ciproconazol é recomendado para as culturas de arroz, aveia, cana-de-açúcar, milho, soja, e trigo. Considerando as culturas para as quais o ciproconazol é recomendado, com a época de plantio e a data da coleta das amostras, na estação do verão, foi possível associar sua detecção com o uso nos plantios de arroz, milho e soja. Tendo em vista, que o ciproconazol é considerado altamente persistente no solo, com $t_{1/2}$ de 142 dias, com potencial de transporte dissolvido em água superficial (BRITTO, 2015), desta forma, o composto pode ter atingido as águas superficiais por meio do escoamento superficial, devido ao alto índice de precipitação ocorrida na estação do verão.

O imazetapir foi detectado nas concentrações de $0,010 \mu\text{g L}^{-1}$ (SC) e $0,010 \mu\text{g L}^{-1}$ (FI). O plantio de soja é realizado entre o início de outubro até final de janeiro, considerando que o imazetapir é recomendado para essa cultura (Tabela 3) e possui $t_{1/2} \geq 60$ dias, é altamente persistente no ambiente, possui elevada persistência no solo e alto potencial de escoamento superficial (RODRIGUES, 2016), é possível inferir que o imazetapir tenha sido utilizado nas culturas de soja.

O composto malationa foi detectado nas concentrações de $0,207 \mu\text{g L}^{-1}$ (PO) e $0,737 \mu\text{g L}^{-1}$ (SC). O inseticida e acaricida, malationa é da classe toxicológica III (Tabela 6) e possui $t_{1/2}$ de 0,17 dias, é recomendada para os cultivos de arroz, milho, pastagens, soja e trigo. Pode-se descartar sua relação com o plantio de arroz, milho, soja e trigo, pelo fato dessas culturas não serem realizadas próximas a data da coleta e também devido à malationa possuir $t_{1/2}$ relativamente curto (0,17 dias). Sua detecção pode estar associada ao plantio de pastagens forrageiras (cultura perene), uma vez que estas são plantadas no verão (Tabela 3) (EMBRAPA, 2006).

O profenofós foi detectado na concentração de $1,791 \mu\text{g L}^{-1}$ (CB). Conforme apresentado na Tabela 3, o princípio ativo profenofós é recomendado para as culturas de mandioca, soja, milho, pastagens e trigo. O plantio da mandioca é realizado de meados de agosto até o final de novembro (FEPAGRO, 2011), enquanto as culturas de milho e trigo são realizadas após o mês de março (CONAB, 2019), portanto não correspondendo ao mês de detecção do profenofós, desta forma, não foi possível associar o uso de profenofós aos cultivos de mandioca, milho ou trigo. As culturas que condizem com a estação do verão são as de pastagens e de soja. No entanto, não foi possível estabelecer relação entre a presença de

profenofós, a data de coleta da amostra e a época de cultivo de soja, uma vez que o $t_{1/2}$ deste agrotóxico é de 7 dias (UIPAC, 2020). Desta forma, foi possível estabelecer relação entre a data de coleta da amostra e a época de plantio apenas para as pastagens, reforçando que a detecção do profenofós tenha relação com a aplicação nesse cultivo.

O resíduo de trifloxistrobina foi detectado na concentração de $2,744 \mu\text{g L}^{-1}$ (CB). Conforme apresentado na Tabela 3 a trifloxistrobina é recomendada para as culturas de cana-de-açúcar, soja, milho, trigo e mandioca, porém o plantio das culturas de cana-de-açúcar, milho, trigo e mandioca são realizados após o mês da coleta da amostra de água, de forma que não foi possível associar o plantio dessas culturas à detecção de trifloxistrobina. O $t_{1/2}$ da trifloxistrobina é de 40 dias, desta forma a detecção da trifloxistrobina pode estar associada a cultura de soja que tem seu plantio realizado até final de janeiro.

Quanto à legislação, foi possível estabelecer relação entre os agrotóxicos quantificados na estação do verão e a resolução CONAMA n° 357/2005 para os parâmetros atrazina e malationa. Para esses agrotóxicos a Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelece limites de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, e de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (Tabela 2). Desta forma, foi possível inferir que a atrazina atende os limites estabelecidos na referida resolução para todos os pontos quantificados na estação do verão. Enquanto a malationa não atende os limites estabelecidos na resolução na estação do verão, nos pontos PO ($0,207 \mu\text{g L}^{-1}$) e SC ($0,737 \mu\text{g L}^{-1}$). Quanto a Lei Estadual n° 10.350/1994 não foi possível estabelecer relação com os resultados obtidos para os agrotóxicos detectados, pois esta não apresenta VMP para os agrotóxicos supracitados.

4.2.1.2.3 Estação Outono

Conforme apresentado na Tabela 21 foram detectados acima do LQm o herbicida atrazina e o fungicida azoxistrobina estando os demais compostos ausentes ou abaixo do LQm.

A atrazina foi detectada novamente em todos os pontos amostrados, nas concentrações de $0,014 \mu\text{g L}^{-1}$ (TA), $0,014 \mu\text{g L}^{-1}$ (PO), $0,014 \mu\text{g L}^{-1}$ (SC), $0,014 \mu\text{g L}^{-1}$ (CB) e $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$ (FI). Considerando as culturas predominantes da região das missões praticadas no outono, são realizados os plantios de culturas de cana-de-açúcar e milho (Tabela 3). O plantio da cana-de-açúcar é realizado entre o início de abril até o final de outubro, enquanto o plantio da primeira safra de milho é realizado entre o início de julho ao final de dezembro e a segunda safra no início de janeiro ao final de abril na região Sul do país. Desta forma, a detecção da atrazina

pode estar associada ao uso no cultivo dessas duas culturas, principalmente ao uso na segunda safra de milho. Sendo assim, a detecção da atrazina em todos os pontos de amostragem na estação do outono, reforça sobre seu elevado potencial de contaminação de águas superficiais e moderada solubilidade na água (RODRIGUES, 2016) associada às atividades agropecuárias praticadas na região.

O fungicida azoxistrobina foi detectado na concentração de $0,049 \mu\text{g L}^{-1}$ (PO). O azoxistrobina é considerado perigoso ao meio ambiente, possui potencial intermediário de lixiviação no solo, potencial de escoamento superficial de médio a alto e altamente persistente com $t_{1/2}$ estimado em 78 dias (RODRIGUES, 2016). Considerando as culturas na Região das Missões foi possível inferir que a azoxistrobina foi utilizada na cultura de aveia e na cana-de-açúcar. No RS, o plantio da aveia é realizado entre o início de abril ao final de julho (CONAB, 2019), conforme apresentado na Tabela 3.

Em termos de legislação, aos agrotóxicos determinados nos pontos amostrados, na estação do outono foi possível estabelecer relação apenas com a atrazina. Neste caso, foi possível concluir que os pontos onde foi quantificado a atrazina nesta estação, o parâmetro atende o limite de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ da Resolução CONAMA nº 357/2005. Quanto a Lei Estadual nº 10.350/1994 não foi possível estabelecer relação com os resultados obtidos para os agrotóxicos, pois esta não apresenta VMP para estes agrotóxicos.

4.2.1.2.4 Estação inverno

A partir dos resultados apresentados na Tabela 21 foi possível observar a detecção, acima do LQm dos resíduos de agrotóxicos da atrazina, difenoconazol, fipronil, penoxsulam e pirazossulfurom, estando os demais compostos ausentes ou abaixo do LQm.

As concentrações de atrazina foram de $0,220 \mu\text{g L}^{-1}$ (PO), $0,056 \mu\text{g L}^{-1}$ (SC), $0,136 \mu\text{g L}^{-1}$ (CB) e de $0,141 \mu\text{g L}^{-1}$ (FI). O inverno foi a estação que apresentou a maior média de precipitação, com relação às demais estações, correspondendo com as maiores valores de concentrações do princípio ativo na água, considerando seu potencial de transporte dissolvido em água superficial (BRITTO, 2015), que corrobora com a possibilidade desse composto ter sido levado por meio de escoamento superficial até os recursos hídricos.

Entretanto, considerando que as culturas da época, no RS, o plantio da cana-de-açúcar é realizado entre o início do mês de abril e final de outubro (MERCADO AGRÍCOLA, 2018), e o plantio da segunda safra do milho é realizado entre o início de janeiro ao final de abril (CONAB, 2019), desta forma, foi possível inferir que a atrazina tenha sido utilizada nessas

culturas. A relação entre a detecção da atrazina, a cultura do milho e a data da coleta, pode ter sido pelo fato deste agrotóxico possuir $t_{1/2}$ de aproximadamente 75 dias da atrazina no solo (IUPAC, 2020), sendo desta forma, possível sua detecção mesmo após longo período após o plantio do milho em virtude do seu potencial elevado de contaminação de águas superficiais (RODRIGUES, 2016).

O fungicida, classe I, difenoconazol foi detectado nas concentrações de $0,133 \mu\text{g L}^{-1}$ (TA) e de $0,240 \mu\text{g L}^{-1}$ (SC). Considerando as culturas do RS, a época de plantio e os agrotóxicos recomendados conforme apresentado na Tabela 3 foi possível estabelecer relação com as culturas de milho e trigo. O plantio do milho é realizado entre o início do mês de julho ao final de dezembro, correspondendo às estações da primavera e do inverno, enquanto o plantio de trigo é realizado entre o início do mês de maio ao final de julho, correspondendo as estações do outono e do inverno (CONAB, 2019). Deste modo, foi possível concluir que o Difenconazol tenha sido utilizado nessas culturas.

O resíduo de fipronil foi detectado na concentração de $2,215 \mu\text{g L}^{-1}$ (SC), conforme a ANVISA (2017), o fipronil é um inseticida, formicida e acaricida de Classe II. Considerando as culturas do RS, com a época de plantio e os agrotóxicos recomendados conforme apresentado na Tabela 3 foi possível ratificar que o fipronil tenha sido utilizado nas culturas de cana-de-açúcar, milho e trigo.

O penoxsulam foi detectado na concentração de $0,052 \mu\text{g L}^{-1}$ (TA), conforme a ANVISA (2017), o agrotóxico penoxsulam é um herbicida de Classe II recomendado para plantações de arroz (Tabela 6). Considerando as culturas do RS, com a época de plantio e os agrotóxicos recomendados não foi encontrado relação com nenhuma das culturas apresentadas na Tabela 3.

O pirazossulfurom foi detectado na concentração de $0,064 \mu\text{g L}^{-1}$ (TA), conforme a ANVISA (2017) o herbicida é recomendado para as culturas de arroz somente (Tabela 3). Considerando as demais culturas praticadas do RS na estação do inverno, com a época de plantio e os agrotóxicos recomendados conforme apresentado na Tabela 3 descarta-se a possibilidade da detecção do pirazossulfurom ter relação com as culturas de aveia, cana-de-açúcar, mandioca, milho, pastagens, soja ou trigo. Sendo possível inferir relação do uso de pirazossulfurom apenas com a cultura de arroz.

Quanto à legislação, aos agrotóxicos determinados nos pontos amostrados, na estação do inverno foi possível ratificar que os agrotóxicos detectados, atendem o estabelecido pela Resolução CONAMA n° 357/2005. Em relação a Lei Estadual n° 10.350/1994 não foi

possível estabelecer relação com os resultados obtidos para os agrotóxicos, pois esta não apresenta VMP.

5 CONCLUSÃO

Considerando a poluição causada pelo lançamento de efluentes, o manejo inadequado do solo e o expressivo uso de agrotóxicos no estado do RS, e ainda, os escassos estudos de monitoramento de águas superficiais da região dos pontos de amostragem e os objetivos propostos neste estudo foi possível concluir que:

Em relação aos resultados obtidos das análises da água para os parâmetros físicos, químicos e microbiológicos, exceto agrotóxicos dos pontos amostrados do Rio Ijuí, no trecho do município de Cerro Largo/RS, foi possível constatar que o parâmetro turbidez, na estação do verão, no ponto CB não atendeu ao limite de ≤ 100 uT estabelecido com pela Resolução CONAMA n° 357/2005, sendo portanto um indicativo de problemas associados a processos erosivos e/ou lançamento de efluentes neste local. A ocorrência de coliformes totais e coliformes *Escherichia coli* em 100% das amostras é um indicativo da presença de material fecal no curso d'água, o que pode estar relacionado com a criação de animais, bem como, com o lançamento de efluentes domésticos, condizendo com a falta de saneamento básico de forma a corroborar com o descrito na literatura. Quanto aos demais parâmetros analisados (absorvância UV (λ -254 nm), condutividade elétrica, cor aparente, sólidos sedimentáveis e temperatura), estes não possuem VMP nas Resoluções CONAMA n° 357/2005, bem como na Lei n° 10.350/1994 do Estado do Rio Grande do Sul.

Quanto aos parâmetros de agrotóxicos, entre os 24 compostos determinados, 21 foram detectados $< \text{LQm}$, enquanto 11 foram detectados e quantificados. Aos agrotóxicos determinados, a Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelece VMP apenas para atrazina ($2 \mu\text{g L}^{-1}$), malationa ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) e simazina ($2 \mu\text{g L}^{-1}$).

Desta forma, foi possível observar que entre os agrotóxicos detectados, a atrazina estava $< \text{LQm}$ e para a simazina os resultados estavam $< \text{LQm}$ ou ND de forma atender os VMP estabelecido pela resolução. A malationa não atendeu os VMP estabelecidos pela resolução na estação do verão, nos pontos PO e SC.

Deste modo, o estudo realizado indica que a utilização de agrotóxicos na produção agrícola, concomitantemente com as práticas agrícolas inadequadas e o desmatamento causam erosão e carreamento de sedimentos aos cursos de água, representando problemas podem contribuir para a poluição das águas superficiais na região. Entretanto, estudos complementares e de monitoramento são necessários para a compreensão da poluição em médio prazo (10 anos), em especial para se identificar a capacidade de autodepuração do corpo hídrico em estudo no tocante a poluição por compostos agrotóxicos.

Os resultados obtidos também ratificam a necessidade de atribuição de limites aos parâmetros analisados neste estudo, especialmente aos agrotóxicos que não possuem VMP estabelecido na legislação ambiental, devido a sua toxicidade e os possíveis efeitos adversos ao meio ambiente.

Enfim, sugere-se que seja dada continuidade aos estudos de monitoramento dos parâmetros analisado, bem como demais parâmetros estabelecidos em legislação, para fins de identificar se pode haver ao longo do tempo a contaminação deste recurso hídrico. Para isso pode ser realizada a análise de amostras de água com base nos parâmetros utilizados para determinação do Índice de Qualidade da Água (IQA), bem como dos parâmetros de agrotóxicos correspondentes ao uso agrícola da região.

REFERÊNCIAS

- ANA. Agência Nacional de Águas. **Conjuntura Recursos Hídricos Brasil 2018**. Brasília – DF, 2018. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/portal/publicacao/Conjuntura2018.pdf>>. Acesso em: 18 de abr. de 2019.
- ANA. Agência Nacional de Águas. **Cuidando das Águas – Soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos**. Brasília – DF: ANA, 2011. 160 p.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografias autorizadas**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>>. Acesso em: 02 jun. 2019.
- APHA. *American Public Health Association*. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 2017. Disponível em: <<https://www.standardmethods.org/>>. Acesso em: 02 jun. 2019.
- BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BOMBARDI, L. M. **Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia**. São Paulo: FFLCH – USP, 2017. 296 p. Disponível em: <<http://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/agrotoxicos/05-larissa-bombardi-atlas-agrotoxico-2017.pdf>>. Acesso em: 16 jul. 2019.
- BRASIL. Casa Civil. **Lei Federal nº 6.938, de 31, de agosto de 1981**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm>. Acesso em: 21 set. 2020.
- BRASIL. Casa Civil. **Lei Federal nº 11.936, de 14 de maio de 2009**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2009/Lei/L11936.htm>. Acesso em: 02 jun. 2019.
- BRASIL. Casa Civil. **Lei Federal nº 12.651, de 25 de maio de 2012**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2012/Lei/L12651.htm>. Acesso em: 26 de mar. 2019.
- BRASIL. Casa Civil. **Lei Federal nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19605.htm>. Acesso em: 03 abr. 2020.
- BRASIL. Casa Civil. **Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm>. Acesso em: 02 ago. 2020.
- BRASIL. Casa Civil. **Lei Federal nº 9.974, de 6 de junho de 2000**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19974.htm>. Acesso em: 25 out. 2020.
- BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento (SNS). Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS). **3º Diagnóstico de Drenagem e Manejo das Águas Pluviais Urbanas - 2018**. Brasília: SNS/MDR, 2019. 195 p.

BRITTO, F. B. **Monitoramento e modelagem da qualidade da água e agrotóxicos em corpos hídricos no Baixo São Francisco Sergipano**. 2015. 165 f. Tese (Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2015.

CHIARELLO, M.; GRAEFF, R. N.; MINETTO, L.; CEMIN, G.; SCNEIDER, V. E.; MOURA, Sidnei. **Determinação de Agrotóxicos na Água e Sedimentos por HPLC-HRMS e sua Relação com o Uso e Ocupação do Solo**. Química Nova, Vol. 40, p. 158-165. Caxias do Sul – RS. 2017. Disponível em: <<http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/AR20160314.pdf>>. Acesso em: 31 mar. 2020.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011. 327 p.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo**. Apêndice E - Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas de Amostragem. São Paulo: CETESB, 2018. 58 p.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n° 274, de 29 de novembro de 2000**. Define os critérios de balneabilidade em águas brasileiras. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=272>>. Acesso em: 19 set. 2020.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n° 357, de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 26 mai. 2019.

COREDE. Conselho Regional de Desenvolvimento das Missões/RS. **Planejamento Estratégico de Desenvolvimento da Região das Missões – 2015-2030**. 2017. Disponível em: <<https://governanca.rs.gov.br/upload/arquivos/201710/09152209-plano-missoes.pdf>>. Acesso em: 30 set. 2020.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Observatório Agrícola. Acompanhamento da Safra Brasileira. Brasília - DF, v. 6, 129 p. 2018.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Calendário de Plantio e Colheita de Grãos no Brasil 2019**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/institucional/publicacoes/outras-publicacoes/item/7694-calendario-agricola-plantio-e-colheita>>. Acesso em: 05 de abr. 2020.

DAHSHAN, H.; MEGAHED, A. M.; ABD-ELALL, A. M. M.; ABD-EL-KADER, M. Abdel-Goad.; NABAWY, E.; ELBANA, M. H. Monitoring of pesticides water pollution-The Egyptian River Nile. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, p. 1-9, 2016.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Forrageiras – espécies para a Região Sul do Brasil**. 2006. Disponível em: < https://www.embrapa.br/clima-temperado/forrageiras#collapse_ybsy_4>. Acesso em: 07 de abr. 2020.

FEE. Fundação de Economia e Estatística. **Características Agropecuárias do RS**. Disponível em: <<https://www.fee.rs.gov.br/sinteseilustrada/caracteristicas-da-agropecuaria-do-rs/>>. Acesso em: 30 de mar. 2019.

FEPAGRO. Fundação Estadual de Pesquisa Agropecuária. Secretaria da Agricultura, Pecuária e Agronegócio. Boletim Técnico. **Zoneamento Agroclimático da Mandioca no Estado do Rio Grande do Sul – uma alternativa para produção de etanol**. 2011. Disponível em: <<https://www.agricultura.rs.gov.br/upload/arquivos/201608/01102437-mandioca-2011.pdf>>. Acesso em: 07 de abr. 2020.

FUNASA. Fundação Nacional da Saúde. Manual de Controle da Qualidade da Água para Técnicos que Trabalham em ETA. 112 p. Ministério da Saúde - Brasília, DF, 2014.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2011). **Atlas de Saneamento 2011**. Rio de Janeiro. 252 p.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **População de Cerro Largo**. Disponível em: < <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/cerro-largo/panorama>>. Acesso em: 13 de abr. 2019.

INCA. Instituto Nacional do Câncer. **Agrotóxicos**. Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/en/node/1909>>. Acesso em: 13 mar. 2019.

INCA. Instituto Nacional do Câncer. **Causas e Prevenção - Agrotóxicos**. Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxicos>>. Acesso em: 28 fev. 2020.

IPAM. Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia. **Defensivos agrícolas: como evitar danos a saúde e ao meio ambiente**. São Paulo, SP, 2012.

IPEA. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória**. Brasília – DF: Ministério da Economia, 2019.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. **The PPDB – A to Z List of Active Ingredients**. 2020. Disponível em: < <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>>. Acesso em: 19 set. 2020.

KOHLER, J. Efeitos que os agrotóxicos têm no abastecimento de água pública. **ASCE Library**. Universidade de Pittsburgh, p. 1-9, 2005.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. 3º Edição. Campinas – SP: Editora Átomo, 2010.

MATILAINEN, A.; GJESSING, E. T.; LAHTINEN, T.; HED, L.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the methods used in the characterization of natural organic

matter (NOM) in relation to drinking water treatment. **Chemosphere**. v. 83, n11, p. 1431-1442, 2011.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. **Caderno da Região Hidrográfica do Rio Uruguai**. Brasília - DF: MMA, 2006. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/estruturas/161/_publicacao/161_publicacao03032011023025.pdf>. Acesso em: 28 mar. 2020.

OLIVEIRA, M. F. de.; BRIGHENTI, A. M. **Comportamento dos Herbicidas no Ambiente**. Cap. 11. 2011. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4456133/mod_resource/content/1/Cap%2011%20-%20Comportamento%20de%20herbicidas%20no%20ambiente.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2020.

OLIVEIRA, E. dos S. de.; **Indicadores Geoambientais de Qualidade das Águas na Bacia do Córrego Sujo, Médio Vale do Rio Paraíba do Sul, Teresópolis (RJ)**. 2007. 185 p. Tese do Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, UFF, Rio de Janeiro, Niterói. Disponível em: <<https://app.uff.br/riuff/bitstream/1/7359/1/Tese%20Doutorado%20Elba%20dos%20Santos%20de%20oliveira.%20pdf.pdf>>. Acesso em: 31 mar. 2020.

UNESCO. Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2017. Resumo Executivo. **Águas Residuais: o Recurso Inexplorado**. 2017. 12 p. Disponível em: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247552_por>. Acesso em: 26 mai. 2019.

UNESCO. Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos. **Águas Para um Mundo Sustentável: Sumário Executivo**. 2015. 8 p. Disponível em: <http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/images/WWDR2015ExecutiveSummary_POR_web.pdf>. Acesso em: 26 mai. 2019.

PERES, F.; MOREIRA, J. C. (Org.). **É veneno ou é remédio? agrotóxicos, saúde e ambiente**. In: PERES. **Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema**. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2003. 384 p. Disponível em: <<http://books.scielo.org/id/sg3mt/pdf/peres-9788575413173.pdf>>. Acesso em: 16 jul. 2019.

PIGNATI, W. A.; LIMA, A. N. de S. e.; LARA, S. S de.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. R. da C.; PIGNATTI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a vigilância em saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, n. 10, p. 3281-3293, 2017.

PIOVESAN, K. T. **Levantamento do uso e contaminação por agrotóxicos no município de Capitão Leônida Marques (PR)**. 2016. 28 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação em Química-Licenciatura, UFFS, Realeza, Paraná. 2016.

PROSAB. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. **Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismos patogênicos e substâncias nocivas. Aplicações para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidroponia**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa 2003. 438 p.

PROSAB. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. **Água: Remoção de Microrganismos Emergentes e Microcontaminantes Orgânicos no Tratamento de Água para consumo humano.** Rio de Janeiro: ABES, 2009. 392 p.

PROSAB. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. **Esgoto – Nutrientes de Esgoto Sanitário: utilização e remoção.** Rio de Janeiro: ABES, 2009. 428 p.

PROSAB. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. **Manejo de Águas Pluviais Urbanas.** Rio de Janeiro: ABES, 2009. 396 p.

RIO GRANDE DO SUL. **Lei nº 10.350, de 30 de dezembro de 1994.** Institui o Sistema Estadual de Recursos Hídricos, regulamentando o artigo 171 da Constituição do Estado do RS. Disponível em: <<http://www.al.rs.gov.br/filerepository/replegis/arquivos/10.350.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2020.

RIO GRANDE DO SUL. **Lei nº 11.520, de 03 de agosto de 2000.** Institui o Código Estadual do Meio Ambiente do Estado do RS e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.al.rs.gov.br/filerepository/repLegis/arquivos/11.520.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2020.

RIO GRANDE DO SUL. Diário Oficial. Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura. **Resolução SEMA nº 111/2012.** Aprova o enquadramento das águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí. Porto Alegre, 2012. Disponível em: <<https://www.sema.rs.gov.br/resolucoes-crh>>. Acesso em: 15 de abr. de 2020.

RODRIGUES, I. A. **Sorção-dessorção e Mineralização de Pesticidas Classificados Como Prioritários em Solos do Município de Rio Verde, Goiás.** Rio Verde, GO, 2016

SALLAM, K. I.; MORSHEDY, A. E. M. A. Organochlorine pesticide residues in camel, cattle and sheep carcasses slaughtered in Sharkia Province, Egypt, **Food Chemistry**, p. 154-164, 2008.

SANTAROSSA, M. A. S. **Contaminação de águas de pesque-pague por agrotóxicos e cafeína em áreas de cultivo de cana-de-açúcar.** 2017. 125 p. Tese de Doutorado – Pós Graduação em Aquicultura, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, São Paulo, 2017.

SANTOS, C. E. M. dos. 2015. **Priorização de fármacos em água destinada ao consumo humano baseada em avaliação da toxicidade e do comportamento ambiental por meio de modelos computacionais (*in silico*) para fins de gestão ambiental.** Universidade de São Paulo. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/6/6134/tde-28042015-132823/publico/CarlosEduardoMatosDosSantos.pdf>>. Acesso em: 31 de mar. 2020.

SEMA. Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura. Departamento de Recursos Hídricos da Secretaria de Estado do Meio Ambiente (DRH/SEMA). Processos de Planejamento dos Usos da Água na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí – Enquadramento. **Relatório Técnico 3 – RT3. Obtenção de Informações Complementares e Consolidação do Diagnóstico.** Rio Grande do Sul, 2011. 349 p. Disponível em: <https://drive.google.com/file/d/0Byn_B-4Lg7RGUF9MY3RfV3hUQnM/view>. Acesso em: 30 de mar. 2019.

SEMA. Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura. Departamento de Recursos Hídricos da Secretaria de Estado do Meio Ambiente (DRH/SEMA). Processos de Planejamento dos Usos da Água na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí – Enquadramento. **Relatório da Etapa B – REB. Cenários Futuros e Enquadramento**. Rio Grande do Sul, 2012. 205 p. Disponível em: <https://drive.google.com/file/d/0Byn_B-4Lg7RGMWNQUIRPeKItbms/view>. Acesso em: 15 de abr. de 2020.

SILVA, L. A.; CARVALHO, L. S.; LOPES, W. A.; PAULA PEREIRA, P. A. de.; ANDRADE, J. de. **Solubilidade e Reatividade de Gases**. Química Nova, Vol. 40, p. 824-832. Salvador – BA. 2017. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v40n7/0100-4042-qn-40-07-0824.pdf>>. Acesso em: 09 de abr. 2020.

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 (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2011.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Contaminant Candidate list (CCL) and Regulatory Determination**. 2009. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-3-ccl-3#overview>>. Acesso em: 18 jul. 2019.

VARCA, L. M. Pesticide residues in surface Waters of Pagsanjan-Lumban catchment of Laguna de Bay, Philippines. **Agricultural Water Management**. p. 35-41, 2011.

VAN DER WERF, H. M. G. Assessing the impact of pesticides on the environment. **Agriculture Ecosystems & Environment**. p. 81-86, 1996.

VEIGA, D. P. B. da. **O impacto do uso do solo na contaminação por agrotóxicos as águas superficiais de abastecimento público**. 2017. 99 f. Dissertação (Saúde Ambiental) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/6/6134/tde-17052017-171544/publico/DenisePiccirilloBarbosaDaVeiga.pdf>>. Acesso em: 16 jul. 2019.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. v. 1. 3. ed. Minas Gerais: UFMG, 2005. cap. 1, p. 40.

VON SPERLING, M. In: Estudos e modelagem da qualidade da água de rios: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. v. 7 Minas Gerais: UFMG, 2007. cap. 6, p. 253.

Weather Underground. **Dados meteorológicos para o município de Cerro Largo/RS**. 2019. Disponível em: <<https://www.wunderground.com/dashboard/pws/IRIOGRAN38/graph/2019-12-31/2019-12-31/monthly>>. Acesso em: 13/11/2020.

WHO. World Health Organization. **Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture**. Geneva, 1990. cap. 2, p. 15-20. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/39772/9241561394.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 13 jul. 2019.

ZINI, L. B. **Contaminação de Agrotóxicos na Água para Consumo Humano no RS: Avaliação de Riscos, Desenvolvimento e Validação de Método Empregando SPE e LCMS/MS.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2016.

ZHENG, S.; CHEN, B.; QIU, X.; CHEN, M.; MA, Z.; YU, X. Distribution and riskassessment of 82 pesticides in Jiulong River and estuaryin South China. **Chemosphere**, v. 144, p. 1177- 1192, fev. 2016.

APÊNDICE I – APRESENTAÇÃO SINTETIZADA DOS RESULTADOS DE MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS

Tabela 22 – Multiresíduos de agrotóxicos, detectados e não quantificados (< LQm), pelo menos uma vez em pelo menos um dos pontos de amostragem nas estações da primavera, verão, outono e inverno.

Agrotóxicos	Concentração µg L ⁻¹					
	Primavera					
	TA	PO	SC	CB	FI	LQ _m
2,4-D	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,000
Azoxistrobina	ND	ND	ND	ND	<LQ	0,040
Difenoconazol	ND	ND	<LQ	ND	ND	0,100
Tebuconazol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,100
Verão						
2,4-D	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,000
Atrazina	<LQ	0,055	0,019	0,013	0,027	0,010
Azoxistrobina	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,040
Bentazona	<LQ	<LQ	ND	<LQ	ND	0,020
Carbofurano	<LQ	<LQ	ND	<LQ	ND	0,020
Ciproconazol	<LQ	<LQ	0,086	<LQ	0,043	0,040
Difenoconazol	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	0,100
Epoxiconazol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,020
Fipronil	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,040
Imazapir	<LQ	<LQ	ND	<LQ	ND	0,010
Imazetapir	<LQ	<LQ	0,010	<LQ	0,010	0,010
Malationa	<LQ	0,207	0,737	<LQ	<LQ	0,200
Piraclostrobina	<LQ	<LQ	ND	<LQ	ND	0,200
Pirazossulfurom	<LQ	<LQ	<LQ	ND	<LQ	0,040
Pyrimicarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,080
Profenofós	ND	<LQ	ND	1,791	ND	0,200
Propiconazol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,020
Simazina	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,040
Tebuconazol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,100
Trifloxistrobina	<LQ	<LQ	<LQ	2,744	<LQ	0,200

Agrotóxicos	Concentração µg L ⁻¹					
	Outono					
	TA	PO	SC	CB	FI	LQ _m
2,4-D	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,000
Azoxistrobina	<LQ	0,049	<LQ	<LQ	<LQ	0,040
Bentazona	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,020
Ciproconazol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,040
Fipronil	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,040
Imazetapir	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,010
Malationa	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,200
Pirazossulfurom	ND	ND	<LQ	ND	ND	0,040
Propiconazol	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	0,020
Simazina	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,040
Tebuconazol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,100
Inverno						
2,4-D	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,000
Bentazona	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	0,020
Carbofurano	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ	0,020
Ciproconazol	ND	ND	<LQ	ND	ND	0,040
Difenoconazol	0,133	<LQ	0,240	<LQ	<LQ	0,100
Fipronil	ND	<LQ	2,215	<LQ	<LQ	0,040
Imazapir	ND	ND	<LQ	ND	ND	0,010
Piraclostrobina	<LQ	<LQ	ND	<LQ	<LQ	0,200
Propiconazol	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	0,020
Tebuconazol	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	0,100
Tiametoxam	ND	ND	<LQ	ND	ND	0,200
Trifloxistrobina	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,200

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundão Ijuí; ND: Não Detectado; LQm: Limite de Quantificação do método; < LQm: abaixo do Limite de Quantificação do método.

Fonte: elaborada pela autora, 2020.

Tabela 23 – Multirresíduos de agrotóxicos, detectados e quantificados, pelo menos uma vez, em pelo menos um dos pontos de amostragem nas estações da primavera, verão, outono e inverno.

Agrotóxicos	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$					
	Primavera					
	TA	PO	SC	CB	FI	LQ _m
Atrazina	0,167	0,063	0,049	0,072	0,069	0,010
Imazetapir	0,015	ND	ND	ND	ND	0,010
Verão						
Atrazina	<LQ	0,055	0,019	0,013	0,027	0,010
Ciproconazol	<LQ	<LQ	0,086	<LQ	0,043	0,040
Imazetapir	<LQ	<LQ	0,010	<LQ	0,010	0,010
Malationa	<LQ	0,207	0,737	<LQ	<LQ	0,200
Profenofós	ND	<LQ	ND	1,791	ND	0,200
Trifloxistrobina	<LQ	<LQ	<LQ	2,744	<LQ	0,200
Outono						
Atrazina	0,014	0,014	0,014	0,014	0,015	0,010
Azoxistrobina	<LQ	0,049	<LQ	<LQ	<LQ	0,040
Inverno						
Atrazina	ND	0,220	0,056	0,136	0,141	0,010
Difenoconazol	0,133	<LQ	0,240	<LQ	<LQ	0,100
Fipronil	ND	<LQ	2,215	<LQ	<LQ	0,040
Penoxsulam	0,052	ND	ND	ND	ND	0,040
Pirazossulfurom	0,064	ND	ND	ND	ND	0,040

Nota: TA: Taquarussu; PO: Ponte; SC: Santa Cruz; CB: Caçador Baixo; FI: Fundação Ijuí; ND: Não Detectado; LQm: Limite de Quantificação do método; < LQm: abaixo do Limite de Quantificação do método.

Fonte: elaborada pela autora, 2020.