

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

RAFAELA ROBERTA MORELATO

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA ÁGUA E SEDIMENTO NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO IJUÍ**

CERRO LARGO

2022

RAFAELA ROBERTA MORELATO

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA ÁGUA E SEDIMENTO NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO IJUÍ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr^a. Liziara Da Costa Cabrera

Coorientadora: Prof. Dr^a. Alcione Aparecida de Almeida Alves

CERRO LARGO

2022

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Morelato, Rafaela Roberta

AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA ÁGUA E SEDIMENTO NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO IJUÍ / Rafaela Roberta Morelato. --
2022.

71 f.:il.

Orientadora: Doutora Liziara da Costa Cabrera

Co-orientadora: Doutora Alcione Aparecida de Almeida
Alves

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro
Largo,RS, 2022.

1. Agrotóxicos. 2. Águas superficiais. 3. Sedimentos.
4. LC-MS, SPE. I. Cabrera, Liziara da Costa, orient. II.
Alves, Alcione Aparecida de Almeida, co-orient. III.
Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

RAFAELA ROBERTA MORELATO

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA ÁGUA E SEDIMENTO NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO IJUÍ**

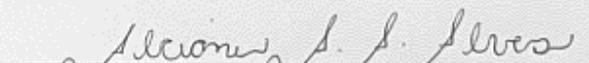
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Bacharel.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 22/08/2022.

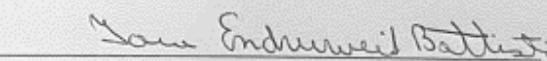
BANCA EXAMINADORA



Prof.ª Dr.ª Liziara da Costa Cabrera – UFFS
Orientadora



Prof.ª Dr.ª Alcione Aparecida de Almeida Alves – UFFS
Coorientadora



Prof.ª Dr.ª Iara Denise Endruweit Battisti – UFFS

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãs que
não se limitaram em prestar toda ajuda
possível para a realização deste sonho.

Gratidão por tudo família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço por toda luz e amor enviados pelo universo junto as deusas para que eu concluísse essa etapa de extrema importância em minha vida. Quero agradecer aos meus pais Nelma de Fátima Morelato e Roberto Carlos Morelato por toda ajuda financeira, emocional e todo amor me enviado em todos os ciclos da minha vida, sem vocês eu nada seria. Minhas irmãs Júlya Gabrielly Morelato e Raquel de Fátima Morelato por todo apoio e ajuda mesmo com a distância de 1900 Km entre nós. A minha tia Abadia pôr em 2017 ter vindo ao Sul comigo para realizar a minha matrícula, sem a senhora esta etapa não estaria sendo realizada.

Obrigada a todos os amigos que fiz durante a graduação saibam que vocês foram essenciais para a conclusão desse ciclo. Em especial agradeço aos meus amigos Julia Villela, Mateus Martelli, Laila Sue, Rodrigo Soltis e Bruno Kober por toda ajuda prestada nos experimentos para que os resultados fossem processados da melhor forma. Sou eternamente grata a Lize Kaufmann por ter acreditado no meu potencial e me inserido na pesquisa científica sem essa chance não seria a pesquisadora que sou hoje.

Minha gratidão aos técnicos do laboratório 3 por toda ajuda e auxílio na elaboração das atividades de pesquisa e desenvolvimento deste trabalho e em especial agradeço ao Jonas Dugatto por toda ajuda e ensinamentos desenvolvido nesses anos em que trabalhei na pesquisa.

Muita gratidão ao meu grupo de pesquisa científica Gabrielle Dos Santos Leite, Laila Sue Cardoso, Endi Adriano Fures, Everton Francisco da Silva e Miqueias de Castro, o qual sempre me recebeu da melhor maneira e realiza trabalhos com muito amor, dedicação e sabedoria. Minha eterna gratidão a empresa ELETROSUL pela realização de parte das coletas deste trabalho em especial agradeço ao Lucas Pachla, Juliana Felden e Paula Hartmann, obrigada por toda ajuda para o desenvolvimento deste projeto.

Agradeço grandemente a minha orientadora Liziera da Costa Cabrera que também é mãe, amiga e auxílio em todos os momentos, obrigada por todos os puxões de orelhas, bem como, seus ensinamentos, irei levá-los com grande gratidão pelo resto de minha vida. Obrigada por ser essa inspiração todos os dias e por ter confiado e acreditado na minha capacidade, agradeço todos os momentos que vivemos e te levarei em meu coração. Também agradeço a minha coorientadora Alcione Aparecida de Almeida Alves, por toda ajuda desenvolvida durante o curso e dedicação para prestar a resolução de todos os problemas possíveis, obrigada pelos chocolates em sala, por ter aceitado me coorientar e por todo carinho dedicado nesse ciclo para comigo.

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma passaram por esse ciclo em minha vida, bem como, aos professores que me auxiliaram e motivaram durante todo este ciclo.

Por fim agradeço a Universidade Federal da Fronteira Sul - *Campus* Cerro Largo/RS pela oportunidade de me tornar uma Engenheira Ambiental e Sanitarista, por oferecer ensino de extrema qualidade e mais ainda pela chance que tive de desenvolver atividades na iniciação científica como bolsista e voluntária em uma Universidade Pública e totalmente gratuita. Obrigada por todo recurso conquistado para realização desta pesquisa, bem como, pelo espaço de trabalho excelente para o desenvolvimento da mesma.

Um abraço com muita luz e paz a todos, e muito obrigada!

“O amor é a única coisa capaz de transcender as dimensões do tempo e do espaço. A única forma dos homens chegarem a algum lugar é deixando algo para trás. Nossas maiores realizações não podem ficar para trás porque nosso destino está acima de nós” (INTERESTELAR, 2014).

RESUMO

Os agrotóxicos são indispensáveis na agricultura de grande escala no Brasil, no entanto, o uso incorreto causa contaminação dos recursos hídricos. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo a determinação de 24 agrotóxicos em águas superficiais e 19 agrotóxicos em sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí. Para o preparo das amostras de água e sedimentos, utilizou-se de SPE e QuEChERS acetato, respectivamente e como método de detecção e quantificação foi usado LC-MS. Ainda, nas amostras de água foram medidos os parâmetros físico-químicos condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$), cor aparente (uH), potencial hidrogeniônico (pH), temperatura ($^{\circ}\text{C}$), turbidez (uT), nitrato (mg L^{-1}) e microbiológico, coliformes termotolerantes (NMP mL^{-1}). Foram escolhidos 12 pontos de coletas, contabilizando 7 cidades com grandes vertentes agrícolas como soja, trigo e milho. O estudo foi realizado em novembro de 2021, estação primavera e em fevereiro de 2022, estação verão. Referente aos parâmetros físico-químicos, os resultados obtidos nos dois períodos estudados encontravam-se em acordo com a Resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA N^o. 357/2005 ou não foram estabelecidos Valores Máximos Permitidos (VMP) pela resolução. Quanto a análise microbiológica, todos os pontos de coletas estavam dentro da resolução CONAMA N^o. 357/2005. Quanto aos agrotóxicos em água superficial foram detectados abaixo do Limite de Quantificação do Método (LQm), nas duas estações do ano estudadas, os agrotóxicos comumente utilizados nos cultivos de soja e milho. Quanto aos sedimentos na estação primavera não foram quantificados composto acima do LQm. Por outro lado, na estação do verão quantificou-se 3 compostos: imazapique, com concentrações de 0,0205 a 0,057 $\mu\text{g kg}^{-1}$ nos pontos de coletas P1 e P4, respectivamente; metsulfurom – metílico, 0,186 e 0,131 $\mu\text{g kg}^{-1}$ nos pontos P3 e P4, respectivamente; e, bentazona foi quantificado no sedimento do ponto P6.1, com concentração de 0,13 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Para o sedimento não se tem legislações que atribuem VMP quanto a presença de agrotóxicos. Assim, através deste estudo evidencia-se a importância do constante monitoramento, quanto a agrotóxicos, na região, nas matrizes de sedimento e água superficial, visto que o desenvolvimento agrícola tem sido crescente.

Palavras-chave: Agrotóxicos. Águas superficiais. Sedimentos. LC-MS, SPE.

ABSTRACT

The agrochemicals are indispensable for large-scale agriculture in Brazil. However, its incorrect use causes contamination of water resources. In this context, the present work aimed to determine 24 pesticides in surface water and 19 pesticides in sediments of the Ijuí River Basin. For the water and sediment samples preparation, SPE and QuEChERS acetate were used, respectively, and LC-MS was used as the detection and quantification method. Also, in the water samples the physicochemical parameters electrical conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$), apparent color (uH), hydrogen potential (pH), temperature ($^{\circ}\text{C}$), turbidity (uT), nitrate (mg L^{-1}) and microbiological, thermotolerant coliforms (NMP mL^{-1}) were measured. Twelve collection points were chosen, accounting for 7 cities with large agricultural strands such as soybean, wheat and corn. The study was conducted in November 2021 spring season and February 2022 summer season. Regarding the physical-chemical parameters, the results obtained in the two periods studied were in accordance with the National Council of Environment Resolution CONAMA N $^{\circ}$. 357/2005, or there weren't Maximum Allowable Values (MPV) established by the resolution. As for microbiological analysis, all collection points were within the resolution CONAMA N $^{\circ}$. 357/2005. As for pesticides in surface water, pesticides commonly used in soybean and corn crops were detected below the Method's Quantification Limit in both seasons studied. As for the sediments in the spring season no compounds above the LQm were quantified. On the other hand, in the summer season 3 compounds were quantified: imazapic, with concentrations from 0.0205 to 0.057 $\mu\text{g kg}^{-1}$ in collection points P1 and P4, respectively; metsulfuron methyl, 0.186 and 0.131 $\mu\text{g kg}^{-1}$ in points P3 and P4, and finally bentazone was quantified in the sediment of point P6.1 with a concentration of 0.13 $\mu\text{g kg}^{-1}$. For the sediment, there is no legislation that assigns MPVs regarding the presence of pesticides. Thus, this study shows the importance of the constant monitoring of pesticides in the region in the matrices of sediment and surface water, since agricultural development has been increasing in the region.

Keywords: Pesticides. Surface water. Sediments. LC-MS, SPE.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classes de enquadramento e respectivos usos e qualidade da água.....	22
Figura 2 – Principais Fontes de Contaminação das Águas Superficiais (Poluição difusa e pontual).....	24
Figura 3 – Consumo de Agrotóxicos no Brasil entre o ano de 2000 até 2019	25
Figura 4 – Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí.....	30
Figura 5 – Mapa dos pontos de amostragem nos sete municípios da Bacia do rio Ijuí.....	35
Figura 6 – Processo de coleta de amostras de água superficial (a), água superficial (b) e sedimento (c), sedimento (d)	36
Figura 7 – Processo de Filtração utilizando a membrana de acetato de celulose, conjunto Millipore (a), membrana de acetato de celulose (b).	40
Figura 8 – (a) Processo de Extração em Fase Sólida; (b) Processo de Eluição.....	41
Figura 9 – Amostras no processo de secagem em liofilizador	42
Figura 10 – Realização da QuEChERS, maceração da amostra (a), pesagem da amostra (b), agitação em vórtex (c), adição dos sais (d), remoção do sobrenadante (e), etapa de clean-up (f), transferência das amostras para os vials (g)	43
Figura 11 – Cromatógrafo líquido de alta eficiência.....	44
Figura 12 – pH da água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí.	46
Figura 13 – Condutividade Elétrica da água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí....	48
Figura 14 – Coliformes Termotolerantes da água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí.	49
Figura 15 – Turbidez da água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí	50
Figura 16 – Cor aparente da água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí	51
Figura 17 – Nitrato da água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí.....	52
Figura 18 – Quantidade de compostos quantificados nas amostras de água e sedimento, por pontos de coleta, nas estações da primavera em 2021 e verão de 2022 na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Agrotóxicos dispostos na Resolução CONAMA N°. 357/2005 e respectivo Valor Máximo Permitido (VMP)	27
Tabela 2 – VMP dos Parâmetros Físico-Químicos e Microbiológicos para Águas de Classe 1 e Classe 2.....	28
Tabela 3 – Análises físico-químicas e microbiológicas em amostras de água superficial na estação da primavera em 2021.....	45
Tabela 4 – Análises físico-químicas e microbiológicas em amostras de água superficial na estação do verão em 2022.....	46
Tabela 5 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Água Superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em 12 pontos de coletas na estação da primavera em 2021.....	53
Tabela 6 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em 12 pontos de coletas na estação do verão em 2022.....	55
Tabela 7 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em 12 pontos de coletas na estação da primavera em 2021	58
Tabela 8 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em 12 pontos de coletas na estação do verão em 2022	60

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Parâmetros de classificação e determinação da qualidade de águas superficiais ..	23
Quadro 2 – Classificação Toxicológica dos Agrotóxicos	29
Quadro 3 – Potencial de periculosidade ambiental	29
Quadro 4 – Dados dos municípios de estudo	33
Quadro 5 – Principais cultivos da região com suas respectivas características.....	34
Quadro 6 – Métodos utilizados para determinação dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos	37
Quadro 7 – Características gerais dos agrotóxicos em estudo.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMM	Associação dos Municípios das Missões
ANA	Agência Nacional das Águas
ASCOM	Assessoria Especial de Comunicação
APHA	Associação Americana de Saúde Pública, do inglês American Public Health Association
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASP	Água Superficial na Estação Primavera
ASV	Água Superficial na Estação Verão
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DT ₅₀	Tempo de Meia Vida
DT _{50solo}	Tempo de Meia Vida no Solo
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ESI	Ionização por Electrospray
FEE	Fundação de Economia e Estatística
FEPAF	Fundação de Estudos e Pesquisas Agrícolas e Florestas
FEPAGRO	Secretaria da Agricultura, Pecuária e Agronegócio
GOSS	Método Para Investigação Preliminar do Potencial de Contaminação Dos Recursos Hídricos Superficiais e Subterrâneos Por Agrotóxicos
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry
KH	Constante da Lei de Henry
K _{oc}	Coefficiente de Partição de Adsorção
K _{ow}	Coefficiente de Partição Octanol-Água

LC-MS	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada a Aspectrometria de massas, do inglês <i>Liquid Chromatography Mass Spectrometry</i>
LQm	Limite de Quantificação do Método
<LOQ	Inferior ao Limite de Quantificação do Método
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NMP	Número Mais Provável
OD	Oxigênio Dissolvido
OMS	Organização Mundial da Saúde
pH	Potencial Hidrogeniônico
PTFE	Politetrafluoretileno
PV	Pressão de Vapor
QuEChERS	Rápido, Fácil, Barato, Eficaz, Robusto e Seguro do inglês, <i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe</i>
RHN	Rede Hidrometeorológica Nacional
RS	Rio Grande do Sul
SEMA	Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Infraestrutura
Sol _w	Solubilidade em Água
SL	Sem Limite
SPE	Extração em Fase Sólida do Inglês <i>in Solid Phase Extraction</i>
SP	Sedimento na Estação Primavera
SV	Sedimento na Estação Verão
UFFS	Universidade Federal da Fronteira Sul
UV	Ultravioleta
VMP	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS.....	19
1.1.1	Objetivo Geral	19
1.1.2	Objetivos Específicos.....	19
1.2	JUSTIFICATIVA.....	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1	ÁGUAS SUPERFICIAIS NO BRASIL.....	21
2.2	PRINCIPAIS FONTES DE POLUIÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS	23
2.3	AGROTÓXICOS NO BRASIL	25
2.3.1	VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS (VMP) NO BRASIL ACERCA DA PRESENÇA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS.....	26
2.4	CLASSIFICAÇÃO TOXICOLÓGICA DOS AGROTÓXICOS.....	28
2.5	BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO IJUÍ	30
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	32
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	32
3.2	CARACTERÍSTICAS AGRÍCOLAS DA REGIÃO DE ESTUDO	33
3.3	SELEÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	34
3.4	LIMPEZA DE VIDRARIAS	36
3.5	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS	37
3.6	CARACTERIZAÇÃO DOS AGROTÓXICOS EM ESTUDO	37
3.7	PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA SUPERFICIAL	38
3.8	MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRAS	39
3.9	FILTRAÇÃO POR MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSE.....	39
3.10	ACIDIFICAÇÃO A PH 3 UTILIZANDO ÁCIDO FOSFÓRICO	40
3.11	EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	40
3.12	PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS	41
3.13	QUECHERS ACETATO	42
3.14	CARACTERÍSTICAS CROMATOGRÁFICAS DO SISTEMA LC-MS.....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45

4.1	PARÂMETROS FÍSICOS QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS	45
4.2	DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS.....	52
4.3	DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM SEDIMENTOS.....	57
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Segundo Garcia *et al.* (2015), a água é um elemento de imensa importância na vida humana, pois além da sobrevivência, é crucial para o desenvolvimento de diversas atividades como: geração de energia, diluição de efluentes domésticos e industriais, captação de água para potabilização e manutenção do equilíbrio ecológico e ambiental. Para Neves *et al.* (2015), a presença de contaminantes em um corpo hídrico é avaliada conforme suas características, sendo composta em três grupos de análises: características físicas, químicas e microbiológicas. As características físicas referem-se à presença de sólidos, ao passo que as características microbiológicas tratam-se dos organismos presentes e as características químicas referem-se às substâncias dissolvidas na água.

Além destes parâmetros, tem-se a contaminação por agrotóxicos em águas superficiais, na qual estes contaminantes se encontram como segundo maior poluidor dos recursos hídricos no Brasil, ficando atrás somente do esgoto doméstico e industrial. Segundo 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 sedimento, a contaminação pode ocorrer pela acumulação de compostos e adsorção desses às partículas, podendo ficar armazenado, em geral, por maior tempo que na coluna d'água e ainda ser redissolvido para água. Assim, o monitoramento dessa matriz ambiental torna-se de extrema importância, tornando o sedimento um importante indicador de poluição (BARBIERI *et al.*, 2019; AZEVEDO *et al.*, 2016)

No Brasil, a Resolução N°. 357/2005 do CONAMA, não só delimita Valores Máximos Permitidos (VMP) para os agrotóxicos em água superficiais, mas também prevê a classificação das águas. A Resolução N°. 430/2011 do CONAMA complementa a resolução anterior, deliberando os padrões de lançamentos de efluentes para parâmetros físicos, químicos e microbiológicos.

Neste contexto, pesquisas envolvendo a avaliação ambiental de recursos naturais podem subsidiar futuras decisões, quanto ao uso da água e despertar a atenção das autoridades e comunidade local para importância da manutenção da qualidade desse ambiente, tão importante para manutenção da vida.

1.1 OBJETIVOS

Os objetivos deste estudo foram norteados em geral e específicos.

1.1.1 Objetivo Geral

Analisar a qualidade da água e sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí, em 12 pontos de coletas, localizados em sete cidades da região das missões do estado do Rio Grande do Sul, em dois períodos do ano.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Verificar sete parâmetros físico-químicos, um parâmetro microbiológico, na água superficial, em 12 pontos amostrais na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí.
- Verificar a presença de 24 agrotóxicos em água superficial e 19 agrotóxicos em sedimento, nos 12 pontos amostrais na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí, nas estações da primavera em 2021 e verão em 2022.
- Verificar a aderência dos resultados aos VMP, estabelecidos nas Resoluções CONAMA N°. 357/2005.

1.2 JUSTIFICATIVA

Para Fiorese (2019), os estudos que abordam análises de qualidade de recursos hídricos são de vasta importância, para estabelecer critérios de saneamento ambiental e melhoria da qualidade de vida.

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2022), o estudo ambiental fornece informações sobre os fatores que influenciam o estado de conservação, preservação, degradação e recuperação ambiental da região estudada. Também subsidia medidas de planejamento, controle, recuperação, preservação e conservação do ambiente em

estudo, além de auxiliar na definição de políticas ambientais.

O monitoramento da água e do sedimento contribui para determinar a sua qualidade e ainda verificar a persistência de contaminações que possam afetar a fauna, flora e ao ser humano. Neste contexto, este trabalho se justifica pela necessidade de monitoramento das águas superficiais e os sedimentos, para fins de identificação das principais fontes de poluição/contaminação destes recursos naturais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste tópico serão abordados os seguintes itens: Águas superficiais no Brasil, principais fontes de poluição das águas superficiais, agrotóxicos no Brasil, valores máximos permitidos (VMP) no Brasil acerca da presença de agrotóxicos em águas superficiais; classificação toxicológica dos agrotóxicos e Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí.

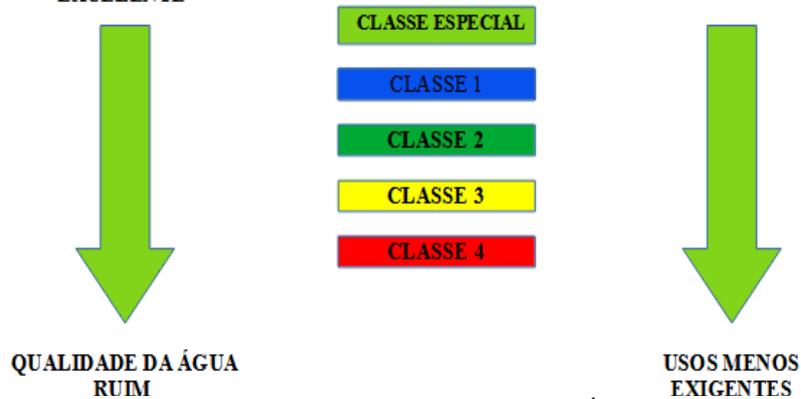
2.1 ÁGUAS SUPERFICIAIS NO BRASIL

Embora o Brasil seja o detentor de aproximadamente 12% das águas doces do planeta, a maior parte (70%) dessa água está na bacia Amazônica. Os 30% restantes do volume de água doce disponível, têm que abastecer 93% da população do Brasil, incluindo a agricultura irrigada. Esta atividade econômica consome quase que a metade da água, em cerca de 5% da área cultivada; entretanto, o consumo humano urbano e rural corresponde a 27% do uso total (ANA, 2005).

No Brasil, a Rede Hidrometeorológica Nacional (RHN) é um dos órgãos responsáveis pelo monitoramento de águas superficiais. Em 2017, a rede já possuía mais de 21 mil estações entre pluviométricas e fluviométricas em todo território nacional, monitorando parâmetros como pH, temperatura, oxigênio dissolvido, turbidez e condutividade elétrica, por meio de sondas multiparamétricas (ANA, 2018). Ainda, no que se refere a água superficial tem-se a recorrência da contaminação desses corpos hídricos, sendo as principais fontes os esgotamentos domésticos e industriais e agricultura convencional com o uso agrotóxicos (VON SPERLING, 2005).

Na legislação brasileira tem-se a Resolução CONAMA N°. 357/2005, na qual classifica águas superficiais como doces, salobras ou salinas, em que a saúde e o bem-estar humano, bem como, o equilíbrio ecológico aquático não deve ser deteriorado pela qualidade das águas. Esta resolução estabelece a especificação dos corpos hídricos sendo, as águas doces, salinas e salobras que também recebem uma classificação segundo a qualidade requerida, podendo ser enquadrada como Classe Especial, Classe 1, Classe 2, Classe 3 e Classe 4. Na Figura 1, apresenta-se a classificação dos corpos hídricos.

Figura 1 – Classes de enquadramento e respectivos usos e qualidade da água



Segundo a Resolução CONAMA N°. 357/2005 as Águas doces são classificadas em:

- Classe especial: águas destinadas: i) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção; ii) a preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; iii) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
- Classe 1: águas destinadas: i) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; ii) à proteção das comunidades aquáticas; iii) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; iv) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; v) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
- Classe 2: águas que podem ser destinadas: i) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; ii) à proteção das comunidades aquáticas; iii) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; iv) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; v) à aquicultura e à atividade de pesca.
- Classe 3: águas que podem ser destinadas: i) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; ii) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; iii) à pesca amadora; iv) à recreação de contato secundário; iv) à dessedentação de animais.
- Classe 4: águas que podem ser destinadas: i) à navegação; e ii) à harmonia paisagística. Para análise e posteriormente a ocorrência da classificação do corpo hídrico, é necessário o estudo de parâmetros físico-químicos e microbiológicos. Estes parâmetros podem definir contaminações como: uso irregular de agrotóxicos em lavouras, indicação de esgotamento

sendo dispersado incorretamente no corpo hídrico, bem como avaliar o nível de eutrofização da bacia hidrográfica. No Quadro 1, estão descritos os principais parâmetros que influenciam na classificação e determinação da qualidade das águas superficiais.

Quadro 1 – Parâmetros de classificação e determinação da qualidade de águas superficiais

Parâmetro	Descrição	Referência
Coliformes Termotolerantes	Bactérias do grupo coliforme, que atuam como indicadores de poluição fecal, pois estão sempre presentes no trato intestinal humano e de outros animais de sangue quente, sendo eliminadas em grandes números pelas fezes. A presença de coliformes na água indica poluição, com o risco potencial da presença de organismos patogênicos.	CETESB (2018)
Condutividade Elétrica	Expressa a capacidade da água em conduzir corrente elétrica. Depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica quantidade de sais existentes na coluna de água e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes.	CETESB (2014)
Turbidez	Pode demonstrar a presença de materiais em suspensão e impedir a passagem da luz na água reduzindo a fotossíntese de vegetação enraizada submersa e algas. A turbidez pode influenciar nas comunidades biológicas aquáticas. Além disso, afeta adversamente os usos doméstico, industrial e recreacional de uma água.	CETESB (2014)
pH	O pH possui grande importância nos estudos ambientais, pois influencia sobre os ecossistemas aquáticos naturais devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies.	CETESB (2014)
Nitrato	É a principal forma de nitrogênio associada a contaminação de águas por atividades agrícolas. O ânion nitrato tende permanecer em solução principalmente nas camadas superficiais do solo, logo, o nitrato fica altamente propenso ao processo de lixiviação e ao decorrer do tempo pode haver incremento de nitrato em águas superficiais e subterrâneas.	EMBRAPA (2002)

Fonte: Elaborado pela autora, (2022).

2.2 PRINCIPAIS FONTES DE POLUIÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

Para Von Sperling (2005), a definição de poluição hídrica é o acréscimo de substâncias ou de formas de energia que, direta ou indiretamente, alteram a natureza do corpo d'água de modo que prejudique os legítimos usos que dele podem ser realizados ou esperados. Para Braga *et al.* (2005), a poluição está relacionada também com o tipo de uso que se faz da água. No Brasil, o maior poluidor de corpos hídricos são os esgotos domésticos, devido ao consumo de oxigênio dissolvido influenciando diretamente nos níveis de eutrofização do corpo hídrico. A segunda maior causa poluidora das águas são os agrotóxicos em razão da intensa atividade

agrícola brasileira.

Segundo Guarda (2020), as principais formas de contaminações causadas por agrotóxicos, tem sido por escoamento superficial ou lixiviação de locais onde estes compostos são aplicados, ocorrendo quando a água da chuva percorre dois caminhos diferentes. A lixiviação é o processo em que a água infiltra no solo e percola em profundidade.

De acordo com Farias Filho (2013), o escoamento superficial é quando a água não se infiltra no solo e escoam até os rios durante a chuva, ou logo após elas acabarem, e desta forma os agrotóxicos podem atingir as águas superficiais. Na Figura 2 tem-se a ilustração das duas principais vias de poluição dos corpos hídricos.

Figura 2 – Principais Fontes de Contaminação das Águas Superficiais (Poluição difusa e pontual)



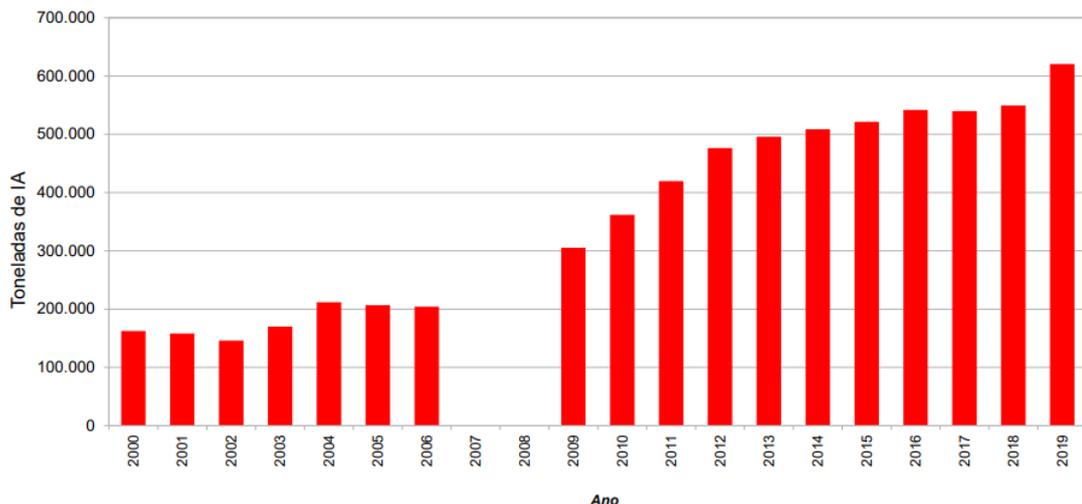
Fonte: FEPAF, (2019).

Para Martini *et al.* (2012), os agrotóxicos são introduzidos no ambiente e uma parte que é aplicada não atinge o alvo, ou seja, são dispersos para outros compartimentos ambientais como água, solo e atmosfera. Neste contexto, a água é de extrema importância para integração de vários ecossistemas, e os corpos hídricos são os principais destinos para os agrotóxicos.

2.3 AGROTÓXICOS NO BRASIL

Segundo o Decreto n° 4.074, de 4 de janeiro de 2002, os agrotóxicos são produtos químicos sintéticos usados para matar insetos, larvas, fungos, carrapatos sob a justificativa de controlar as doenças provocadas por esses vetores e de regular o crescimento da vegetação, tanto no ambiente rural quanto urbano. Na Figura 3 é apresentado o consumo de agrotóxicos nos anos de 2000 até o ano de 2019 no Brasil, o qual o ano de 2019 foi onde ocorreu o maior consumo de agrotóxicos dentre os 19 anos estudados.

Figura 3 – Consumo de Agrotóxicos no Brasil entre o ano de 2000 até 2019



Fonte: IBAMA, (2020).

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2019), este número mais elevado no consumo de agrotóxicos no ano de 2019, pode ser explicado no cenário em que, no ano em questão, foram liberados para uso na agricultura, mais de 474 agrotóxicos no Brasil.

Para Schwamborn (2019), os agrotóxicos podem afetar diretamente a saúde humana, fauna, flora e toda a biota dos corpos hídricos quando usado de maneira errônea. A contaminação dos compartimentos ambientais pode ocorrer por meio de lixiviação ou escoamento superficial. A tendência de um agrotóxico se lixiviar ou escoar superficialmente depende da sua capacidade de adsorção ao solo, solubilidade em água e tipo de solo.

Para Guarda (2020), as características de maior interesse no estudo dos agrotóxicos são: Solubilidade em água, Coeficiente de adsorção (K_{oc}); Coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}); Constante da Lei de Henry (KH), Pressão de Vapor (PV); e Tempo de meia vida (DT_{50})

9,17. Essas propriedades são determinantes nos processos de transformação, remoção e transporte dos compostos de agrotóxicos em águas.

Para águas superficiais, um dos métodos mais utilizado para prever a contaminação da água por agrotóxicos é o método de GOSS, o qual é baseado nos parâmetros de $DT_{50\text{solo}}$, Koc e a solubilidade em água a 20 °C. Os resultados desse método avaliam o potencial do agrotóxico de ser transportado e dissolvido em água ou associado ao sedimento em suspensão (MILHOME, 2009; MARTINI *et al.*, 2012; SOARES *et al.*, 2016).

No Brasil, tem-se realizado a detecção de agrotóxicos em águas superficiais e sedimentos, no estudo realizado no estado do Rio Grande do Sul por Chiarello *et al.* (2017), que avaliou a presença de agrotóxicos em amostras de água e de sedimentos da Bacia Hidrográfica de 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 quantificou-se a presença de nove compostos nas amostras de água e cinco tipos nas amostras de sedimentos.

2.3.1 VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS (VMP) NO BRASIL ACERCA DA PRESENÇA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS

De maneira geral, os órgãos governamentais são responsáveis por legislar o VMP para cada agrotóxico em água (KERKHOFF, 2019).

A Resolução CONAMA N°. 357/2005 estabelece os VMP de agrotóxicos para águas doces, sendo assim, a Tabela 1 inclui os agrotóxicos dispostos na legislação e seu respectivo valor máximo permitido, seguindo o atendimento ao padrão de qualidade para águas de Classe 1 e Classe 2. No entanto, observa-se que muitos agrotóxicos atualmente utilizados não são referidos na atual legislação.

Tabela 1 – Agrotóxicos dispostos na Resolução CONAMA N°. 357/2005 e respectivo Valor Máximo Permitido (VMP)

Agrotóxico	VMP
Alacloro	20 µg/L
Aldrin + Dieldrin	0,005 µg/L
Atrazina	2 µg/L
Carbaril	0,02 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,04 µg/L
2,4D	4,0 µg/L
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	0,1 µg/L
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'- DDD)	0,002 µg/L
Dodecacloro Pentaciclodecano	0,001 µg/L
Endossulfan (a + b + sulfato)	0,056 µg/L
Endrin	0,004 µg/L
Glifosato	65 µg/L
Gution	0,005 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,01 µg/L
Lindano (g-HCH)	0,02 µg/L
Malation	0,1 µg/L
Metolacloro	10 µg/L
Metoxicloro	0,03 µg/L
Paration	0,04 µg/L
Pentaclorofenol	0,009 mg/L
Simazina	2,0 µg/L
2,4,5-T	2,0 µg/L
Toxafeno	0,01 µg/L
2,4,5-TP	10,0 µg/L
Tributilestanho	0,063 µg/L
2, 4, 6 – Triclorofenol	0,01 mg/L
Trifluralina	0,2 µg/L
Gution	0,005 µg/L

Fonte: Adaptado de Brasil, (2005).

Nota: VMP: Valor Máximo Permitido

Para a matriz sedimento não se tem legislação disponível que limite esses compostos no compartimento ambiental em estudo.

Ademais, a Resolução CONAMA N°. 357/2005 foi complementada pela Resolução N°. 430/2011, que complementa e altera as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos superficiais. Para Almeida (2005), os parâmetros físico-químicos podem estar

relacionados a poluição nas águas, visto que, são importantes indicadores da qualidade da mesma. Na Tabela 2, estão dispostos os parâmetros e seus valores máximos permitidos para lançamento em corpos hídricos de Classe 2.

Tabela 2 – VMP dos Parâmetros Físico-Químicos e Microbiológicos para Águas de Classe 1 e Classe 2

Parâmetro	VMP para Classe 1	VMP para Classe 2
Coliformes termotolerantes	≤ 200 coliformes por 100 mL em 80% de pelo menos 6 amostras com frequência bimestral	≤ 1.000 coliformes termotolerantes por 100 mL em 80% de pelo menos 6 amostras com frequência bimestral
Condutividade Elétrica ($\mu\text{s cm}^{-1}$)	SL	SL
Cor aparente (uH)	SL	SL
Demanda Bioquímica de Oxigênio (5 dias a 20°C) (mg L^{-1})	3	5
Nitrato (mg L)	10	10
Oxigênio Dissolvido (mg L^{-1})	6	5
pH	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0
Temperatura (°C)	SL	SL
Turbidez (uT)	≤40	≤100

Fonte: Resolução CONAMA N°. 357/2005.

Nota: SL: Sem limite estabelecido pela Resolução CONAMA N°. 357/2005 para tais parâmetros.

Os parâmetros físicos químicos e os contaminantes orgânicos são importantes indicadores de poluição hídrica, podendo ainda indicar níveis de eutrofização e a qualidade do rio. Para a matriz sedimento não se tem legislações que definam VMP para agrotóxicos, bem como para parâmetros físico-químicos e microbiológicos.

2.4 CLASSIFICAÇÃO TOXICOLÓGICA DOS AGROTÓXICOS

Os agrotóxicos são separados por multiclases sendo elas: herbicidas, inseticidas, fungicidas, adjuvantes e acaricidas. Esses compostos são diferenciados por sua classificação toxicológica e ao seu potencial de periculosidade. Pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), estes compostos são classificados de acordo com o dano que podem causar caso em contato com a boca (oral), com a pele (dérmico) e com o nariz (inalatório)

(ASCOM/ANVISA, 2019). Para isto, atualmente os agrotóxicos são divididos em cinco categorias de classificação toxicológica conforme demonstrado no Quadro 2.

Quadro 2 – Classificação Toxicológica dos Agrotóxicos

Categoria	Toxicidade	Oral	Dérmica	Inalatória	Cor da Faixa
1	Extremamente Tóxico	Fatal	Fatal	Fatal	Vermelho
2	Altamente Tóxico	Fatal	Fatal	Fatal	Vermelho
3	Moderadamente Tóxico	Tóxico	Tóxico	Tóxico	Amarelo
4	Pouco Tóxico	Nocivo	Nocivo	Nocivo	Azul
5	Improvável de causar dano agudo	Pode ser perigoso	Pode ser perigoso	Pode ser perigoso	Azul
NC	NC	-	-	-	Verde

Fonte: ASCOM/ANVISA, (2019). Nota: NC: Não classificado.

O Decreto Federal nº 4.074 de 4 de janeiro de 2002, efetiva que deve ser apresentada no rótulo da embalagem do agrotóxico, a cor correspondente a toxicidade do produto para alertar sobre o perigo do mesmo (BRASIL, 2002).

Tem-se ainda o potencial de periculosidade ambiental que é definida pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), conciliando a Portaria 84, de 15 de outubro de 1996, a qual define as classificações de acordo com o Quadro 3.

Quadro 3 – Potencial de periculosidade ambiental

CLASSES	Classificação do produto
Classe I	Produto Altamente Perigoso
Classe II	Produto Muito Perigoso
Classe III	Produto Perigoso
Classe IV	Produto Pouco Perigoso

Fonte: IBAMA, (1996).

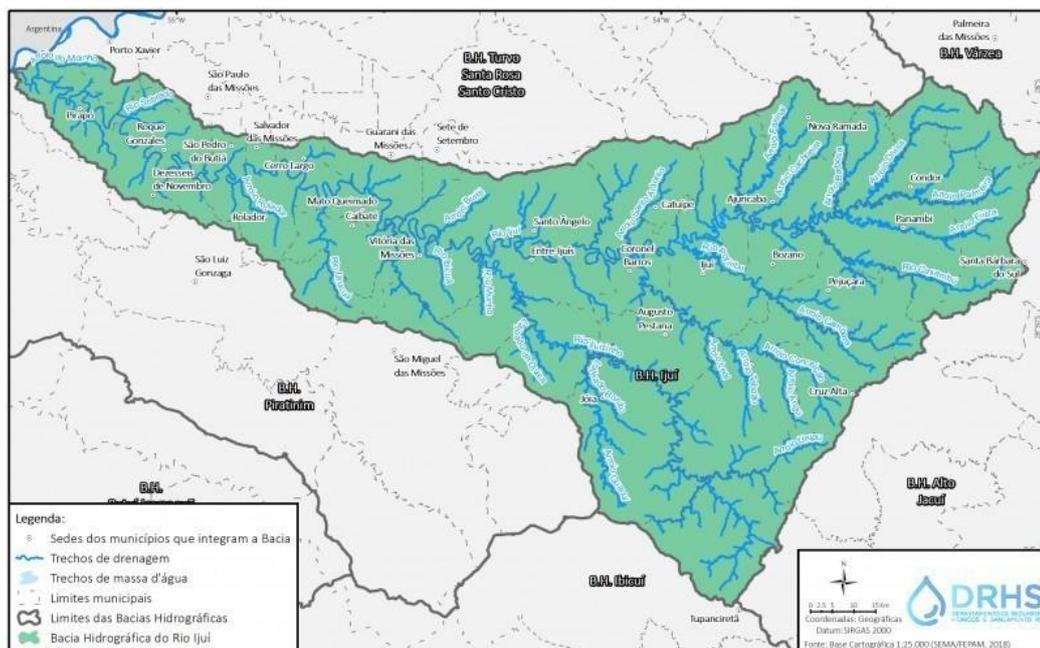
Segundo o IBAMA (1996), a classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental baseia-se nos parâmetros bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico.

2.5 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO IJUÍ

Esta sub-bacia é coberta pela Bacia Hidrológica do Uruguai Central, localizada ao norte-noroeste do estado do RS. A qualidade da água e o conflito de uso são prejudicados por dejetos de suínos, contaminação por agrotóxicos e problemas relacionados à falta de saneamento básico, sendo o principal problema o lançamento de esgoto. Os principais usos da água estão relacionados à irrigação, abastecimento público, alimentação animal e produção de energia (MMA 2006; SEMA 2011).

O mapa da bacia demonstra que o corpo hídrico abrange boa parte da região das Missões como apresenta a Figura 4.

Figura 4 – Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí



Fonte: SEMA, (2015).

Os solos da Bacia Central do Uruguai são definidos como Brunizém Avermelhados, Litólicos, dominados por Latossolo roxo e vermelho escuro (MMA, 2006). Segundo a Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura (2012), apenas 8,8% da floresta original permanece na bacia e 88,7% da área é utilizada para atividades agrícolas.

A população da bacia é de cerca de 337.000 habitantes, dos quais 79% vivem em áreas urbanas, principalmente em quatro cidades - Santo Ângelo, Ijuí, Cruz Alta e Panambi, que representam 63% da população da bacia. Ainda, de acordo com a SEMA (2015), entre 2000 e

2010, a população total da bacia diminuiu 3%. Os principais animais existentes na bacia foram estimados em 813.000 cabeças, incluindo 430.000 bovinos de corte, 113.000 vacas leiteiras e 270.000 suínos vivos, as principais culturas temporárias na bacia são milho, soja e trigo (SEMA, 2015).

3 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo avaliou qualitativamente e quantitativamente os parâmetros físico-químicos e microbiológicos sendo eles, pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$), turbidez (uT), cor aparente (uH) e coliformes termotolerantes. Ainda determinar a presença de 24 agrotóxicos na matriz água superficial sendo eles: 2,4D, atrazina, azoxistrobina, bentazona, carbofurano, ciproconazol, clomazona, difenoconazol, epoxiconazol, fipronil, imazapique, imazetapir, malationa, metsulfurom-metílico, penoxsulam, piraclostrobina, pirazossulfurom-etil, pirimicarbe, profenofós, propiconazol, simazina, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina em água superficial. Também, 19 compostos no sedimento 2,4D, atrazina, azoxistrobina, bentazona, carbofurano, ciproconazol, clomazona, difenoconazol, imazapique, metsulfurom-metílico, penoxsulam, piraclostrobina, pirazossulfurom-etil, pirimicarbe, profenofós, propiconazol, simazina, tebuconazol e tiametoxam.

Os momentos de coleta foram o mês de novembro de 2021 na estação primavera e em fevereiro de 2022 na estação verão, na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em sete cidades, contabilizando 12 pontos de coleta.

Para tanto, nos itens seguintes são apresentadas informações acerca da região em estudo e sobre a metodologia de como se desenvolveram as atividades no campo e análises laboratoriais.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí, localizada na Região Hidrográfica da Bacia do Rio Uruguai, possui área de 10.766 km² e população estimada de 348.203 habitantes, sendo 276.800 habitantes em áreas urbanas e 71.402 habitantes em áreas rurais. A bacia contempla 36 municípios (SEMA, 2015). No entanto, determinou-se como a área de estudo desta pesquisa, sete municípios, pois, parte das coletas foi realizada pela empresa ELETROSUL a qual era responsável pelo monitoramento de diversas matrizes ambientais para as hidroelétricas localizadas na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí, no Quadro 4 estão demonstradas as características das cidades e pontos de coleta.

Quadro 4 – Dados dos municípios de estudo

Municípios	Pontos de coleta	População Municipal	Porcentagem de área do município que está inserida na bacia (%)	Classe segundo a CONAMA N°. 357/2005	Uso da água na região dos pontos de coletas
Roque Gonzales	P1 e P2	7.203	93	Classe 1	Irrigação; Criação Animal; Geração de energia; Pesca
Salvador das Missões	P4	2.669	45	Classe 2	Irrigação; Criação Animal; Geração de energia; Pesca
Cerro Largo	P5 e P5.1	13.289	58	Classe 2	Irrigação; Criação Animal; Pesca
Santo Ângelo	P7	76.275	92	Classe 2	Irrigação; Criação Animal; Pesca; Abastecimento Público
Vitória das Missões	P7.1	3.485	100	Classe 2	Irrigação; Criação Animal; Pesca
Catuípe	P6 e P6.1	9.323	71	Classe 1	Irrigação; Criação Animal; Pesca
Coronel Barros	P8 e P8.1	2.459	100	Classe 1	Irrigação; Criação Animal; Pesca

Fonte: Elaborada pela autora conforme, IBGE, (2010); SEMA, (2015); SEMA, (2012).

Pela presença de usinas hidrelétricas na região, os pontos são definidos com diferentes classes ao decorrer da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí. As classes estabelecidas no Quadro 4 são pertinentes aos pontos de coletas definidos no estudo.

3.2 CARACTERÍSTICAS AGRÍCOLAS DA REGIÃO DE ESTUDO

A região de estudo é essencialmente agrícola, conforme pode-se observar no Quadro 5, os principais produtos agrícolas cultivados nos sete municípios da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí. É possível observar que as principais culturas da região são a soja, o trigo e o milho, respectivamente. De acordo com a Associação dos Municípios das Missões (AMM, 2020), a economia da região é baseada na exploração da agricultura e pecuária, apresentando desenvolvimento na expansão e mecanização das lavouras. Tendo em vista que a região apresenta solo fértil e clima apropriado para os cultivos de cereais.

Quadro 5 – Principais cultivos da região com suas respectivas características

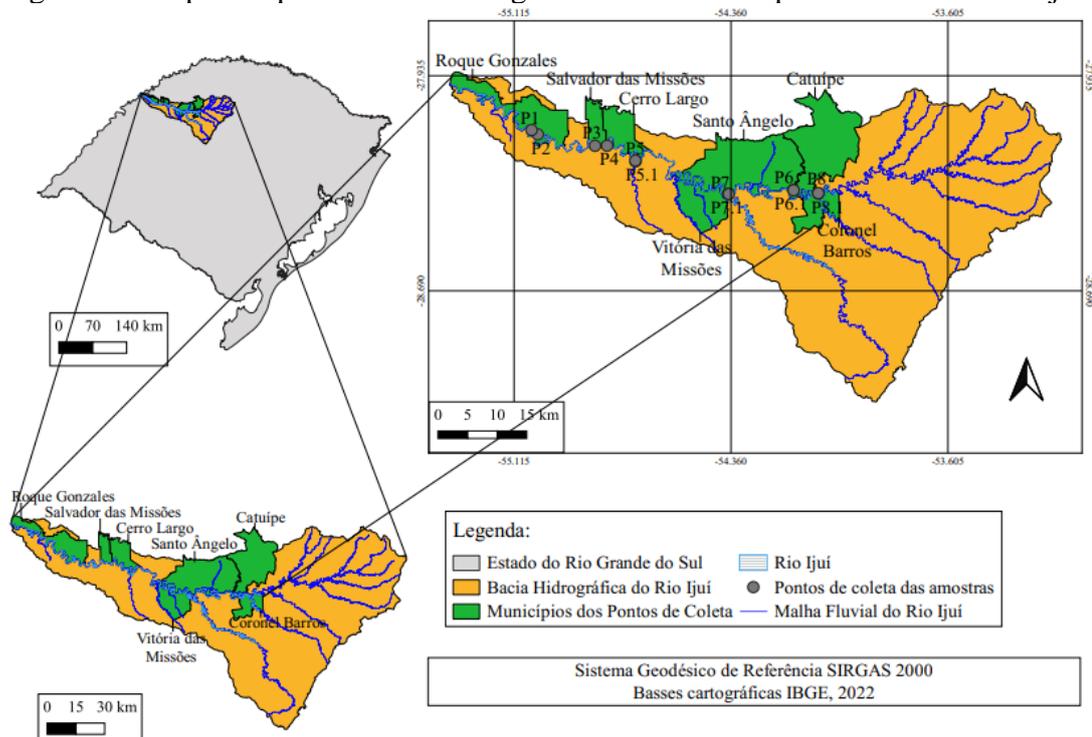
Cultivares da Região	Meses de plantio	Estação do ano	Agrotóxicos utilizados
Milho	Inicialmente em julho até o final de dezembro (1° safra) e no início de janeiro até o final de abril (2° safra)	Inverno e primavera	2,4-D, atrazina, azoxistrobina, bentazona, ciproconazol, clomazona, difenoconazol, epoxiconazol, fipronil, malationa, piraclostrobina, profenofós, propiconazol, simazina, tebuconazol, tiametoxam, imazetapir e trifloxistrobina
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 - metílico, piraclostrobina, pirimicarbe, profenofós, propiconazol, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina.

Fonte: Elaborado pela Autora. Adaptado de EMBRAPA, (2006); FEPAGRO, (2011); FEE, (2018); CONAB, (2019); ANVISA (2017); KERKHOFF, (2020).

3.3 SELEÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

Para a pesquisa, selecionaram-se sete municípios da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí, como demonstrados no mapa da Figura 5. Foram amostrados 12 pontos de coletas nas estações da primavera e verão. Para escolha dos pontos de coleta levou-se em conta a existência de população e/ou lavouras ao entorno.

Figura 5 – Mapa dos pontos de amostragem nos sete municípios da Bacia do rio Ijuí.



Fonte: Elaborado pela autora, (2022).

A recolha e conservação das amostras foram realizadas de acordo com as recomendações do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da CETESB, e com a Agência Nacional das Águas (CETESB; ANA, 2011). Para coleta de amostras de água, primeiramente foi ambientalizado o frasco com amostra, ou seja, coletou-se uma alíquota da amostra e agitou-se dentro do frasco e posteriormente descartou-se a mesma e então foram realizadas as coletas. Após, foi realizada a coleta da amostra de 20 a 30 cm de profundidade e, então ocorre o aferimento do frasco âmbar previamente identificado até completar 1L de amostra como demonstrado na Figura 6 (a) e (b).

A preservação da amostra até chegar ao laboratório de Águas e Ecotoxicologia da UFFS, é realizada por resfriamento e refrigeração a $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, com o propósito de mitigar 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 pelo Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB; ANA, 2011). Para as análises de coliformes termotolerantes as amostras são acondicionadas em frascos de plástico de 0,1 L.

Figura 6 – Processo de coleta de amostras de água superficial (a), água superficial (b) e sedimento (c), sedimento (d)



Fonte: Elaborado pela autora, (2022).

Para coleta de sedimento foi utilizado a draga de Peterson, a qual é comumente utilizada para coleta de sedimentos barrosos. Entre as coletas de amostras de sedimento realizou-se a lavagem da draga com a água do próprio ponto de coleta.

3.4 LIMPEZA DE VIDRARIAS

Para análise de agrotóxicos, é necessário que os frascos de vidro âmbar passem por uma limpeza diferente. Esta limpeza consiste em enxaguar os frascos 3 a 5 vezes com água da torneira e encher os mesmos com o detergente de alta pureza Extran 5% até o seu volume máximo. Após, os frascos ficam neste molho por 24 h.

No final, remove-se o detergente do frasco, novamente lava-se com água da torneira, até que a espuma seja removida, depois enxagua-se com água destilada por 3 vezes e então é borrifado álcool e acetona. Para as amostras microbiológicas a limpeza é realizada com o banho

de 24h em hipoclorito de sódio, posteriormente é realizada a lavagem com água corrente, em seguida é efetuada lavagem por 3 vezes com água destilada e após os frascos secos, são postos 1h em radiação Ultravioleta. Os frascos âmbar, para análises físico-químicas, são limpos com água da torneira e após água destilada.

3.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS

Nas amostras de água superficial foram determinadas 5 parâmetros físico-químicos, pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$), cor (uC), turbidez (uT), e nitrato (mg L^{-1}). Além desses foi determinado um parâmetro microbiológico: coliformes termotolerantes (NMP mL^{-1}). As análises foram realizadas em triplicata, exceto coliformes termotolerantes, condutividade elétrica e pH, no laboratório de águas (Laboratório 114, bloco 3) da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), campus Cerro Largo/RS. A metodologia utilizada para determinação de cada parâmetro está expressa no Quadro 6.

Quadro 6 – Métodos utilizados para determinação dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos

Parâmetro	Referência Metodológica	Equipamento
Coliformes Termotolerantes (NMP mL^{-1})	CETESB / L5.202, 2018	Método de tubos múltiplos
Condutividade Elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	2510 B APHA, 2005	Conduvímeter de Bancada mCA-150
Cor Aparente	2120 B APHA	Colorímetro
Nitrato (mg L^{-1})	FRIES; GETROST, 1997	Método colorimétrico da Brucina
pH	4500 B APHA, 2005	pHmetro Hanna, HI 221
Turbidez (uT)	2130 B APHA, 2005	Turbidímetro PoliControl AP2000

Fonte: Elaborado pela autora, (2022). Nota: APHA: American Public Health Association.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS AGROTÓXICOS EM ESTUDO

As características dos agrotóxicos são informações fundamentais que podem ser examinadas para aferir o risco de contaminação dos mananciais hídricos. No Quadro 7, estão dispostos os agrotóxicos selecionados para o estudo, bem como sua classe, grupo químico e

classificação toxicológica.

Quadro 7 – Características gerais dos agrotóxicos em estudo

Agrotóxicos	Fórmula molecular	Classe
2,4 D	C ₈ H ₆ C ₁₂ O ₃	Herbicida
Atrazina	C ₈ H ₁₄ CIN ₅	Herbicida
Azoxistrobina	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	Fungicida
Bentazona	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	Herbicida
Carbofurano	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	Inseticida
Ciproconazol	C ₁₅ H ₁₈ CIN ₃ O	Fungicida
Clomazona	C ₁₂ H ₁₄ CINO ₂	Herbicida
Difenoconazol	C ₁₉ H ₁₇ C ₁₂ N ₃ O ₃	Fungicida
Epoxiconazol	C ₁₇ H ₄ C ₁₃ CIFN ₃ O	Fungicida
Fipronil	C ₁₇ H ₄ C ₁₂ F ₆ N ₄ OS	Inseticida
Imazapique	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₃	Herbicida
Imazetapir	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₃	Herbicida
Melationa	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	Inseticida
Metsulfuron-metílico	C ₁₃ H ₁₃ N ₅ O ₆ S	Herbicida
Penoxsulam	C ₁₆ H ₁₄ F ₅ N ₅ O ₅ S	Herbicida
Piraclostrobina	C ₁₉ H ₁₈ CIN ₃ O ₄	Fungicida
Pirazosulfuron-etil	C ₁₄ H ₁₈ N ₆ O ₇ S	Herbicida
Pirimicarbe	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	Inseticida
Profenofós	C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS	Inseticida
Propiconazol	C ₁₅ H ₁₇ C ₁₂ N ₃ O ₂	Fungicida
Simazina	C ₇ H ₁₂ CIN ₅	Herbicida
Tebuconazol	C ₁₆ H ₂₂ CIN ₃ O	Fungicida
Tiametoxam	C ₈ H ₁₀ CIN ₅ O ₃ S	Inseticida
Trifloxistrobina	C ₂₀ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄	Fungicida

Fonte: ANVISA, (2017); IUPAC, (2022).

3.7 PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA SUPERFICIAL

O estudo consiste em determinar a possível presença de 24 agrotóxicos multiclases (herbicidas, inseticidas e fungicidas) em águas superficiais. A escolha dos agrotóxicos para o

estudo deu-se em função dos mesmos serem utilizados nos cultivares da região em estudo.

Para a extração e pré-concentração das amostras de água foi aplicada a Extração em Fase Sólida, do inglês Solid Phase Extraction (SPE). Após ocorre a determinação e quantificação de agrotóxicos nas águas superficiais dos pontos de coleta na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí. Para as amostras de sedimentos está sendo utilizado o método QuEChERS acetato que em tradução significa rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro (do inglês, Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe).

O estudo foi desenvolvido no Laboratório de Química Instrumental (Laboratório 107, bloco 3), na UFFS, Campus Cerro Largo/RS.

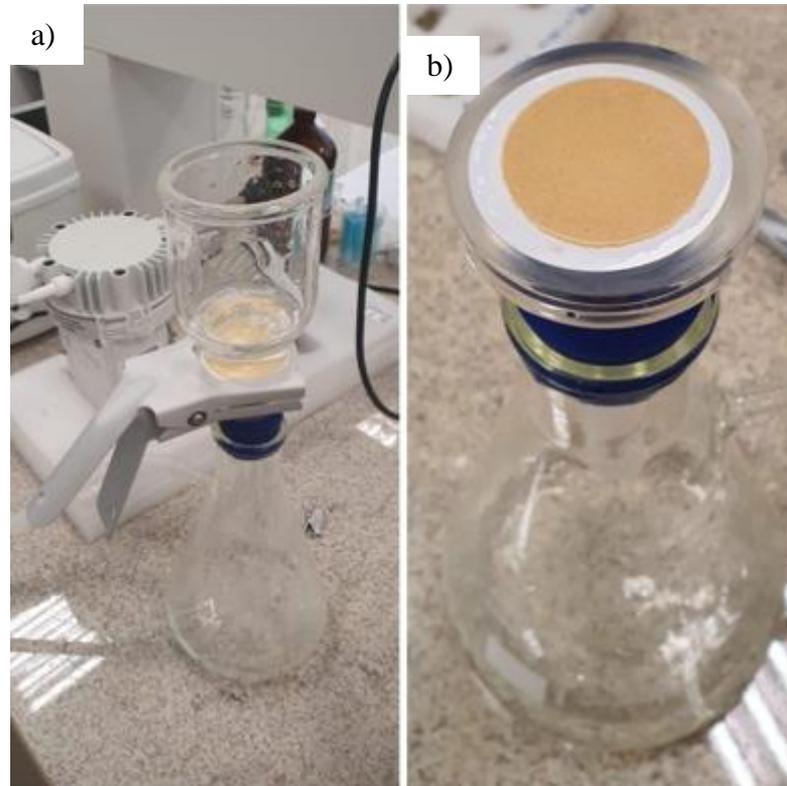
3.8 MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRAS

O preparo de amostras consiste em filtrar as amostras utilizando a membrana de celulose, para que assim seja removido todo interferente sólido das amostras e não seja ocasionado nenhum dano ao LC-MS na leitura das amostras. Em seguida, ocorre a acidificação de cada amostras a pH 3 utilizando ácido fosfórico, pois os compostos de agrotóxicos são organofosforados que reagem melhor em meio ácido deixando assim, o composto em sua fórmula molecular. Então, é realizada a SPE que permite o condicionamento dos compostos de interesse em cartuchos contendo o sorvente C18e-c. Em seguida, tem se a explicação mais detalhada das metodologias mencionadas.

3.9 FILTRAÇÃO POR MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSE

Neste procedimento faz se a utilização de um conjunto Millipore, como disposto na Figura 7 (a) e (b). No funil deste kit é adicionado uma membrana de acetato de celulose de 0,45 µm. A membrana é trocada sempre que ocorre sua saturação. Filtra-se pouco mais de 250 mL de amostra e após é transferido esse volume para um balão volumétrico de 250 mL, que é identificado. As vidrarias são limpas com água corrente e água ultrapura entre as filtrações das amostras.

Figura 7 – Processo de Filtração utilizando a membrana de acetato de celulose, conjunto Millipore (a), membrana de acetato de celulose (b).



Fonte: Elaborado pela autora, (2022).

3.10 ACIDIFICAÇÃO A pH 3 UTILIZANDO ÁCIDO FOSFÓRICO

O balão volumétrico contendo 250 mL da amostra filtrada é inserido na próxima etapa, que consiste em transferir a amostra para um béquer e então aferir seu pH inicial e temperatura, posteriormente realiza-se a acidificação da mesma em pH 3 utilizando ácido fosfórico concentrado.

3.11 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

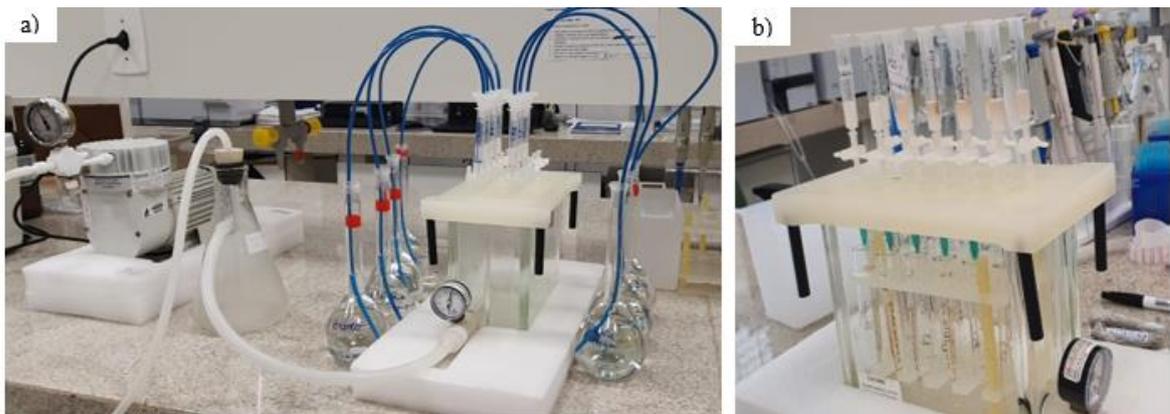
O sistema SPE *vacuum manifold* é conectado a uma bomba a vácuo, como demonstrado na Figura 8. O equipamento é formado por um recipiente de vidro, que possui na parte superior uma tampa de plástico com entradas para o encaixe dos cartuchos contendo C18_{e-c}, onde acontece o vácuo. Então, é inserido os cartuchos contendo o sorvente ao *manifold* e

anteriormente a passagem das amostras pelo sistema é necessário fazer a ativação do mesmo, que ocorre percolando 3 mL de metanol e 3 mL água ultra pura acidificada a pH 3 com ácido fosfórico.

Essa ativação ocorre para que o cartucho fique no mesmo meio aquoso da amostra e assim é possível evitar perda dos analitos de interesse. Seguidamente, ocorre o acoplamento de uma mangueira de PTFE entre o balão volumétrico e os cartuchos para que aconteça a aspiração da amostra. E então é aberta a válvula de vácuo. Para a eficiência do sistema é necessário que a passagem das amostras ocorra em 10 mL min^{-1} efetivando a melhor interação entre a amostra e o cartucho. Finalizando a passagem das amostras em torno de 25min, o cartucho é retirado do sistema, envolvido em papel alumínio, para evitar a entrada de umidade, identificado e então é levado para refrigeração até o momento da eluição. O cartucho pode ficar em refrigeração por até 3 meses.

Para o processo de eluição dos cartuchos, são acoplados a parte inferior da tampa do *manifold* pequenas agulhas de plástico e abaixo das mesmas faz-se a inserção de tubos de ensaio. Posteriormente, com os cartuchos inseridos no sistema adiciona-se duas alíquotas de 1ml cada contendo metanol o solvente utilizado, desta maneira os analitos de interesse que se adsorveram na coluna dos cartuchos são removidos e passam para o meio líquido. Após, transfere-se o eluato para os vials de vidro, que são específicos para o LC-MS.

Figura 8 – (a) Processo de Extração em Fase Sólida; (b) Processo de Eluição



Fonte: Elaborado pela autora, (2022).

3.12 PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS

Inicialmente, as amostras precisam ser secas para se obter um resultado em base seca.

Esse processo ocorre utilizando o liofilizador que tem como objetivo secar as amostras à frio, com passagem de gás utilizando o vácuo. Dessa forma, evita-se a volatilização dos agrotóxicos durante a secagem. As amostras são dispersadas em tubos falcons de 50 ml e então levadas para secagem como demonstrado na Figura 9.

Figura 9 – Amostras no processo de secagem em liofilizador



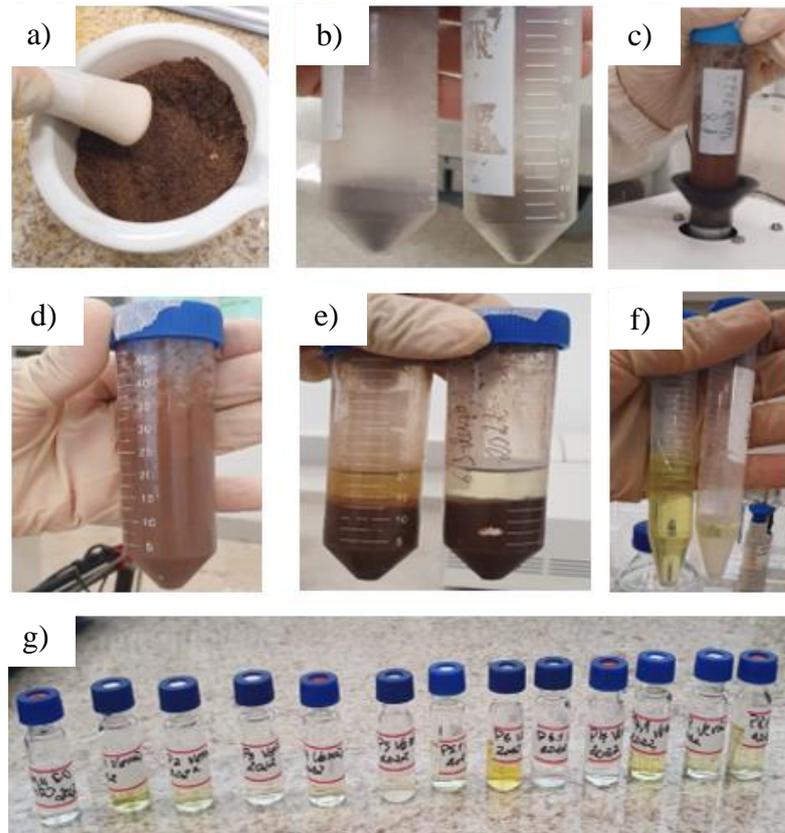
Fonte: Elaborado pela autora, (2022).

3.13 QuEChERS ACETATO

Para este método, inicialmente, são pesados 10 gramas de amostra do sedimento seco de cada ponto de coleta em tubos falcons de 50 ml. Em seguida, ocorre a adição de 5 ml de água ultra pura e após a agitação em vórtex por 1 min. Posteriormente, faz-se o acréscimo de acetonitrila com mais agitação em vórtex por 1 min. Adiante acrescenta-se a mistura de sais contendo 6 g de sulfato de magnésio e 1,5 g de acetato de sódio e então ocorre agitação em vórtex e centrifugação por 5000 rpm por 5 min. Em seguida, é retirado 1,5 ml do sobrenadante que é transferido para o tubo Falcon de 15 mL, contendo sais de limpeza sendo, 0,1 g de C₁₈-ec e 0,3 g de sulfato de magnésio, então ocorre agitação em vórtex por 1 min e mais centrifugação a 5000 rpm por 5 min. Finalmente, é retirado 1,5 mL do sobrenadante que é transferido para os

vials e então realiza-se a análise utilizando cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas. As etapas envolvendo o processo estão demonstradas na Figura 10.

Figura 10 – Realização da QuEChERS, maceração da amostra (a), pesagem da amostra (b), agitação em vórtex (c), adição dos sais (d), remoção do sobrenadante (e), etapa de *clean-up* (f), transferência das amostras para os vials (g)



Fonte: Elaborado pela autora, (2022).

3.14 CARACTERÍSTICAS CROMATOGRÁFICAS DO SISTEMA LC-MS

As especificidades de detecção e separação cromatográfica é otimizada para melhor detectabilidade de cada composto da pesquisa. O equipamento utilizado nas determinações é o Cromatógrafo Líquido Shimadzu LC-MS como demonstrado na Figura 11, com fonte de ionização por Electrospray (ESI), analisador de massa tipo Quadrupolo e sistema de aquisição de dados LabSolutions®. A separação cromatográfica é uma coluna analítica Agilent Poroshell EC-18 50 mm x 3 µm, com porosidade de 3 x 50 mm, 2,7 µm.

Figura 11 – Cromatógrafo líquido de alta eficiência



Fonte: Elaborado pela autora, (2022).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão divididos em duas partes: a primeira abordou os parâmetros físico-químicos e microbiológicos analisados na água superficial e, na sequência, a detecção de multiresíduos de agrotóxicos em água superficial e sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí.

4.1 PARÂMETROS FÍSICOS QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS

Nas Tabelas 3 e 4 estão demonstrados os resultados obtidos das análises físico – químicas e microbiológicas em águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí, nas estações da primavera em 2021 e verão em 2022, respectivamente.

Tabela 3 – Análises físico-químicas e microbiológicas em amostras de água superficial na estação da primavera em 2021

Pontos de Coleta	pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	CT (NMP mL^{-1})	Turbidez (uT)	Cor (uH)	Nitrato (mg L^{-1})
P1	7,1	12,62	<3,0	10,33	10	0,08
P2	7,07	12,81	<3,0	11	10	0,095
P3	7,42	12,84	<3,0	9	10	0,1
P4	7,22	12,89	<3,0	11,66	8	0,153
P5	7,66	12,94	<3,0	11	8,33	0,127
P5.1	7,23	11,96	<3,0	11,66	9	0,097
P6	7,78	12,51	<3,0	21,66	11	0,101
P6.1	7,13	14,16	<3,0	22,33	11	0,095
P7	7,10	12,97	<3,0	20,33	11	0,118
P7.1	7,13	12,59	<3,0	14,66	10	0,038
P8	7,24	11,83	<3,0	20,66	11	0,068
P8.1	7,09	13,00	<3,0	14,66	10	0,054
Mediana	7,18 \pm	12,82 \pm	<3,0 \pm	13,16 \pm	10 \pm	0,09 \pm
\pm DP	0,24	0,59	0	4,97	0,03	0,03

Fonte: Elaborada pela autora, (2022). Nota: CT: Coliformes termotolerante; DP: Desvio Padrão

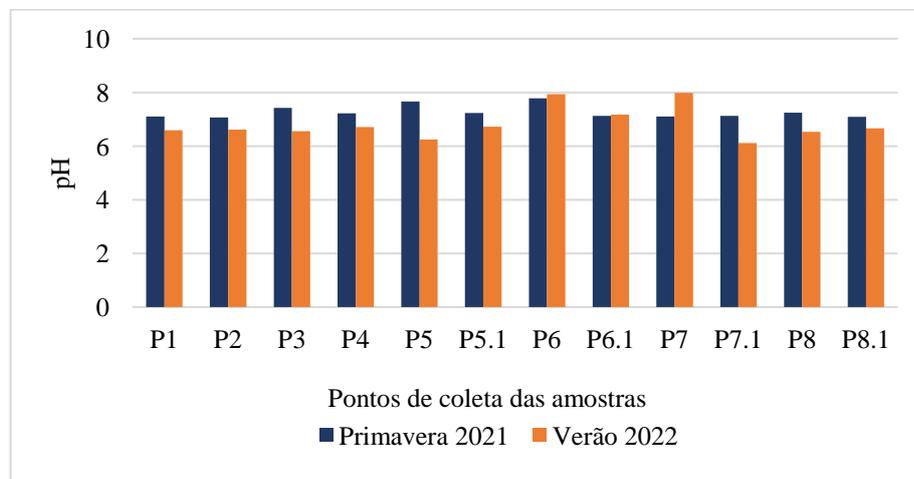
Tabela 4 – Análises físico-químicas e microbiológicas em amostras de água superficial na estação do verão em 2022

Pontos de Coleta	pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	CT (NMP mL^{-1})	Turbidez (uT)	Cor Aparente (uH)	Nitrato (mg L^{-1})
P1	6,59	13,80	23	2,34	12,83	0,2
P2	6,61	13,64	9,2	3,34	13,56	0,21
P3	6,56	13,58	3,6	2,31	10,6	0,19
P4	6,71	85,2	<3,0	6,93	10	0,035
P5	6,25	83,7	<3,0	6,66	9	0,032
P5.1	6,72	85,4	<3,0	8,46	11	0,008
P6	7,94	14,37	23	16,46	19,4	0,091
P6.1	7,17	15,77	3,6	5,83	33,8	0,086
P7	7,98	15	23	15,03	17,1	0,212
P7.1	6,11	15,01	23	15,73	24,56	0,08
P8	6,53	14,5	240	12,3	18,36	0,079
P8.1	6,66	15,44	15	9,9	20,7	0,05
Mediana \pm	6,64 \pm	15,00 \pm	12,1 \pm	7,70 \pm	15,33 \pm	0,083 \pm
DP	0,60	31,75	66,41	5,13	7,25	0,07

Fonte: Elaborada pela autora, (2022). Nota: CT: Coliformes termotolerante; DP: Desvio Padrão

Os valores de pH oscilaram de 7,07 a 7,66 na estação da primavera e de 6,11 a 7,98 na estação verão, como apresentado nas Tabelas 3 e 4. Na Figura 12, é possível observar a variação desses resultados entre as estações estudadas.

Figura 12 – pH da água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí.



Fonte: Elaborada pela autora, (2022).

De acordo com a Resolução CONAMA N°. 357/2005, a variação de pH para corpos hídricos de classe 1 e classe 2 é estabelecido entre 6,0 a 9,0. Portanto, a água superficial analisada em todos os pontos de coleta se encontrava em conformidade com a referida resolução.

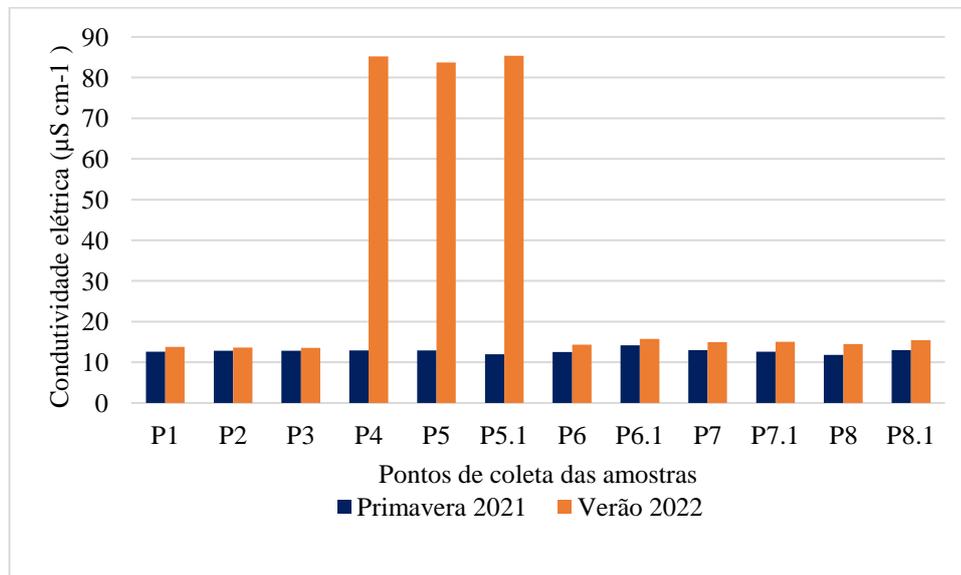
Para a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2016), o pH é um parâmetro muito importante no monitoramento do saneamento ambiental. Água com baixo pH, isto é, abaixo de 5, podem indicar a presença de matéria orgânica, devido a liberação do gás carbônico (CO_2), decorrente da decomposição desses compostos, originando ácido carbônico (H_2CO_3) (MAROTTA, 2008), além de comprometer o gosto, a palatabilidade e aumentar a corrosão. Enquanto águas com pH elevado, isto é, acima de 8,5, podem adquirir gosto mais salgado e provocar distúrbios na pele e irritação nos olhos, além de aumentar a formação de incrustações e diminuir a eficiência da desinfecção por cloração (VON SPERLING, 2005).

Medeiros *et al.* (2018), em seu estudo sobre a avaliação sazonal da qualidade da água no rio Amazonas, no Amapá, observou que no período chuvoso apresentam-se águas mais ácidas, quando comparado ao período seco, podendo estar associada ao aumento do teor de ácidos orgânicos. Salienta-se que, no mês da coleta da estação primavera ocorreu o maior índice pluviométrico (92,97mm) comparado ao mês de coleta no verão (57,65mm), os resultados então poderiam estar associados ao teor de ácidos orgânicos.

A condutividade elétrica para as amostras de água superficial, conforme apresentado nas Tabelas 3 e 4 oscilou respectivamente de 11,83 a 14,16 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na primavera e na estação verão, de 13,58 a 85,4 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Na Figura 13, estão apresentadas as variações da condutividade elétrica nas estações da primavera e verão. A condutividade elétrica aumenta à medida que mais sólidos que tem a capacidade de se dissolver na água são adicionados, principalmente material em estado coloidal orgânico e inorgânico, podendo estar relacionado a presença de lançamento de esgotos domésticos (CETESB, 2016).

A Resolução CONAMA N°. 357/2005 não estabelece VMP para recursos hídricos de Classe 1 e Classe 2, quanto à condutividade elétrica. Este parâmetro é, em geral, utilizado para medir o teor de sal dissolvido na água sob a forma de íons e, também, é um método padrão utilizado para investigar a qualidade da água (ASENBAUM *et al.*, 2011).

Figura 13 – Condutividade Elétrica da água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí

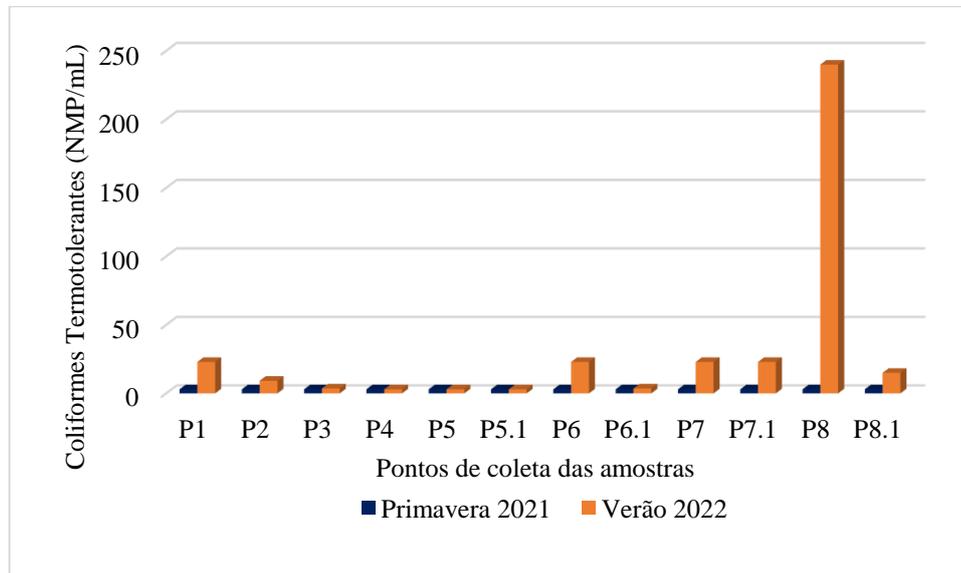


Fonte: Elaborada pela autora, (2022).

Apesar da Condutividade Elétrica não ser um parâmetro para avaliar a qualidade da água quanto a corpos hídricos de classe 1 e classe 2, esse representa uma medida indireta da concentração de poluentes na água. Alguns autores citam que valores que ultrapassam $100 \mu\text{S cm}^{-1}$, podem estar relacionados a ambientes impactados negativamente (VON SPERLING, 2007; FREDDO FILHO, 2018). Esse impacto pode ser devido a resíduos da produção animal (avícolas, bovinos e suínos), da aplicação de fertilizantes e da contribuição de esgotos (RAJU *et al.*, 2015). Neste contexto, nas amostras não foram encontrados resultados acima de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Para os coliformes termotolerantes, como apresentados nas Tabelas 3 e 4, na estação do verão ocorreram as maiores concentrações da presença de coliformes termotolerantes. Na Figura 14 tem-se a comparação dos resultados entre a estação do verão e inverno. Segundo WHO (1993), os coliformes termotolerantes constituem um grupo de bactérias indicadoras de organismos originários predominantemente do trato intestinal humano e outros animais. Este grupo compreende o gênero *Escherichia* e, em menor grau, espécies de *Klebsiella*, *Enterobacter* e *Citrobacter*. A *Escherichia coli* é a principal do grupo de coliformes termotolerantes, sendo abundante nas fezes humanas e de animais. É encontrada em esgotos, efluentes tratados e águas naturais sujeitas a contaminação recente por seres humanos, atividades agropecuárias, animais selvagens e pássaros (WHO, 1993).

Figura 14 – Coliformes Termotolerantes da água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí.

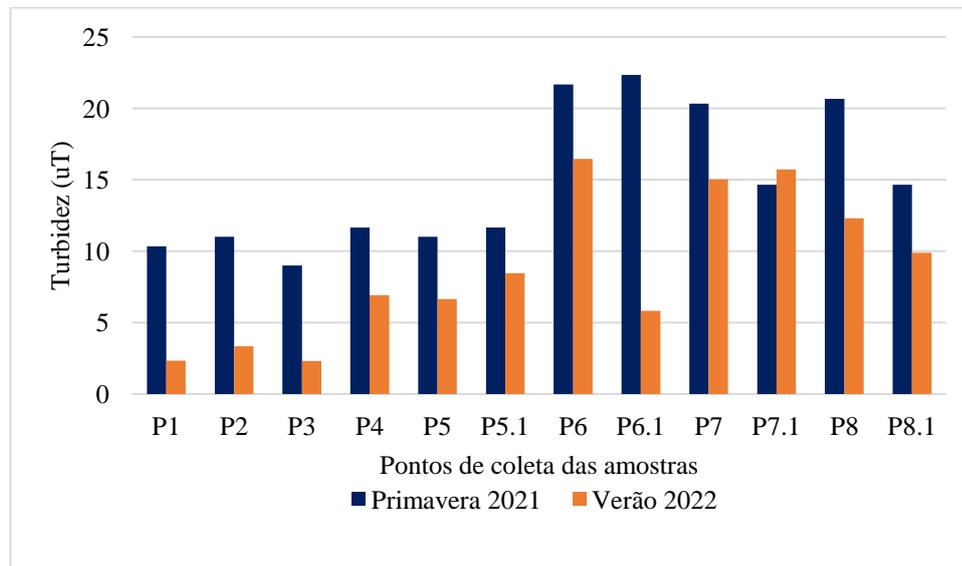


Fonte: Elaborada pela autora, (2022).

Quanto a presença de coliformes termotolerantes e *Escherichia coli* nas amostras de água superficial, a Resolução CONAMA N°. 357/2005 estabelece que as águas doces de Classe 1 e 2 destinadas ao uso de recreação de contato primário, deverão ter atendidos os padrões de qualidade previstos na Resolução do CONAMA N°. 274/2000. Para as demais finalidades não deverá exceder o limite de ≤ 200 coliformes por 100 mL em 80% de pelo menos 6 amostras com frequência bimestral, pelo menos, seis amostras coletadas durante o período de um ano para água superficial de classe 1 e para corpos hídricos de classe 2 não devesa exceder o limite de ≤ 1.000 coliformes termotolerantes por 100 mL em 80% de pelo menos 6 amostras com frequência bimestral. Neste contexto, todos os pontos de coletas estão de acordo com os VMP atribuídos pela Resolução CONAMA N°. 357/2005 visando ainda que, os pontos P1 e P2 utilizavam da área do rio para recreação.

A turbidez representa o grau de interferência com a passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva a mesma (VON SPERLING, 2005), ou através da erosão dos solos, embora esgotos domésticos ou outras fontes de poluição também possam elevar a turbidez (ANA, 2018). Como apresentados nas Tabelas 3 e 4, a turbidez teve maior variação na estação da primavera podendo ser explicada pelas chuvas ocorridas no mês de coleta. Na Figura 15 estão apresentados os resultados de turbidez entre as duas estações de estudo.

Figura 15 – Turbidez da água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí



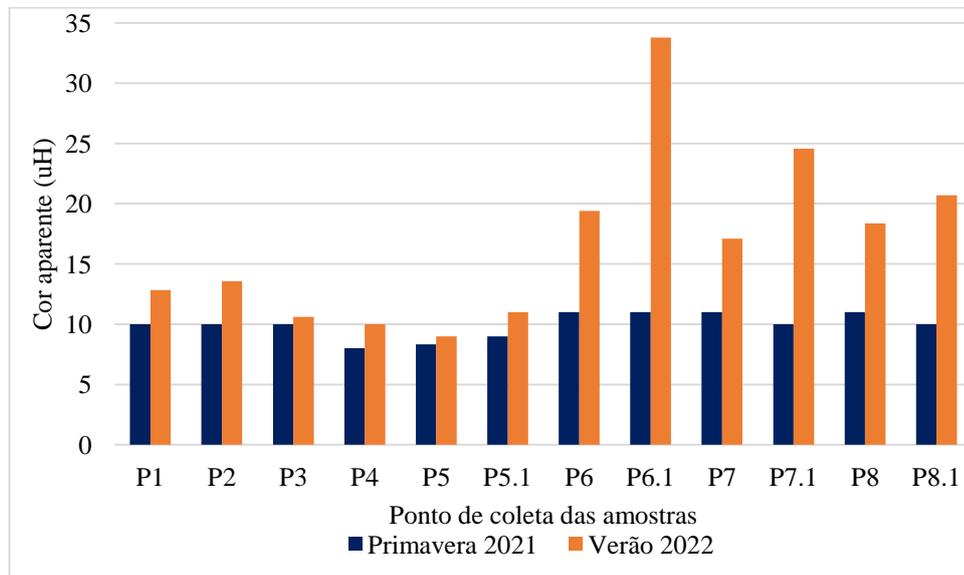
Fonte: Elaborada pela autora, (2022).

Nas amostras coletadas na bacia do Rio Ijuí, a turbidez teve variação entre 9 e 22,33 uT, na estação da primavera (Tabela 3) e entre 2,34 e 16,46 uT, no verão (Tabela 4). Considerando a Resolução CONAMA N°. 357/2005, VMP para turbidez é de no máximo 40 uT para corpos hídricos de Classe 1 e para Classe 2 em até 100 uT. Assim, todos os pontos de coletas analisados possuem esse parâmetro com valor estabelecido pela resolução.

Naturalmente, o parâmetro cor aparente pode ser resultado da decomposição da matéria orgânica (VON SPERLING, 2005). Na Tabela 3, é possível observar que na estação da primavera o parâmetro teve variação 8 a 11 uH e na estação verão (Tabela 4) de 9 a 33,8 uH. A matéria orgânica em estado coloidal também pode estar relacionada a esgotos domésticos e industriais e, portanto, a cor em águas superficiais deve ser investigada, pois pode ser um indicativo de situação perigosa e que o local pode ter sido impactado (WHO, 2011). As águas naturais apresentam, em geral, intensidades de cores variando de 0 a 200 uH (FUNASA, 2014).

Um dos problemas da presença de cor na água é a questão estética, uma vez que causa um efeito repulsivo na população (CETESB, 2017). Na Figura 16 estão demonstradas as variações de cor aparente nas estações da primavera e verão.

Figura 16 – Cor aparente da água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí

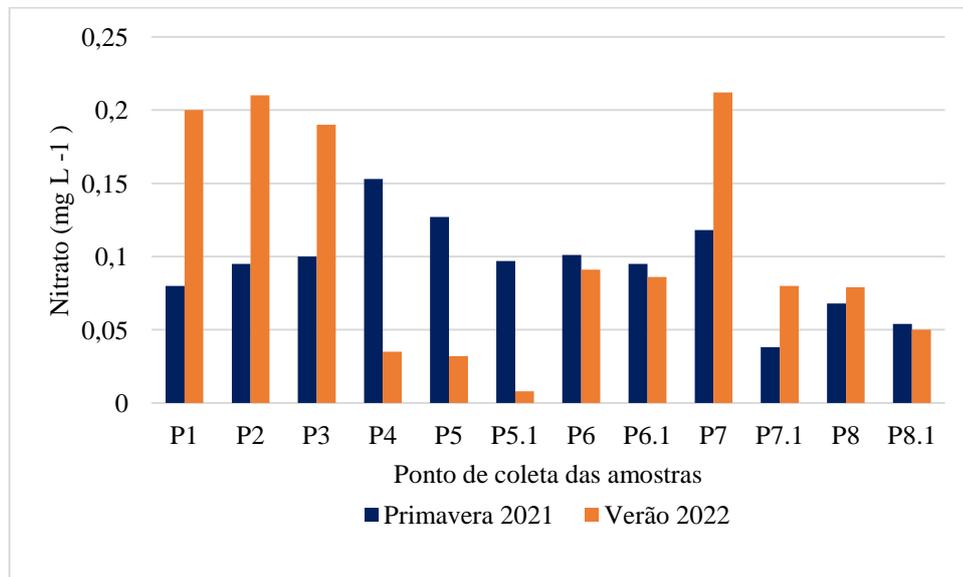


Fonte: Elaborada pela autora, (2022).

Na estação da primavera (Tabela 3), a cor aparente teve variação 8 a 11 uH e na estação verão (Tabela 4), de 9 a 33,8 uH. O ponto P6.1 obteve o maior valor de cor aparente, podendo este ser resultado da decomposição da matéria orgânica proveniente das árvores, pois o local de coleta é revestido de mata vegetal. A Resolução CONAMA N°. 357/2005 não estabelece VMP para esse parâmetro em corpos hídricos de Classe 1 e Classe 2.

O nitrato é proveniente frequentemente, da utilização de fertilizantes nitrogenados, da aplicação de dejetos de animais e da irrigação, do cultivo do solo, do esgoto humano disposto em sistemas sépticos mal projetados e, também da deposição atmosférica, sendo o nitrato considerado uma das principais fontes de contaminação e de eutrofização das águas superficiais (SHRESTHA, 2010; BAIRD, 2011). Dentre as atividades pecuárias, a que representa maior risco é a suinocultura, sendo que grande parte dos dejetos é lançado nas lavouras como fonte de adubação, o que se constitui em um risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais, principalmente pelas elevadas concentrações de compostos de nitrogênio presentes nesses dejetos (REGINATO, 2013). Na Figura 17, estão apresentados os resultados de nitrato nas estações - primavera 2021 e verão 2022

Figura 17 – Nitrato da água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí



Fonte: Elaborada pela autora, (2022).

Observa-se na Tabela 3, que na estação do verão foram identificadas as maiores concentrações de nitrato, diferente da estação primavera (Tabela 4). Possivelmente esse fato ocorreu em função do menor índice pluviométrico averiguado nesta estação nos dias da realização da coleta (57,65 mm), o que promove a menor dispersão do poluente em águas superficiais. A Resolução CONAMA N°. 357 de 2005 atribui VMP de 10 mg L⁻¹ de nitrato em corpos hídricos de Classe 1 e Classe 2, sendo assim, os pontos de coleta analisados estão de acordo com a resolução.

4.2 DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados das análises de 24 multiresíduos de agrotóxicos em águas superficiais referente a primavera.

Tabela 5 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Água Superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em 12 pontos de coletas na estação da primavera em 2021

Agrotóxicos	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$												LQm	CONAMA N°.357/2005	
	P1	P2	P3	P4	P5	P5.1	P6	P6.1	P7	P7.1	P8	P8.1			
2,4D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1	4,0 $\mu\text{g/L}$
Atrazina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	2 $\mu\text{g/L}$
Azoxistrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Bentazona	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,02	
Carbofurano	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Ciproconazol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04	
Clomazona	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Difenoconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,1	
Epoxiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Imazapique	ND	ND	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	0,01							
Imazetapir	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	
Malationa	<LOQ	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	ND	0,2	0,1 $\mu\text{g/L}$
Metsulfurom-metílico	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	ND	ND	ND	0,1	
Penoxsulam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	

(Continua)

Tabela 5 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Água Superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em 12 pontos de coletas na estação da primavera em 2021

(Continuação)

Agrotóxicos	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$												LQm	CONAMA N°.357/2005	
	P1	P2	P3	P4	P5	P5.1	P6	P6.1	P7	P7.1	P8	P8.1			
Pirazossulfurom	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Pirimicarbe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08	
Profenofós	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,2	
Propiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Simazina	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04	2,0 $\mu\text{g/L}$
Tebuconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,1	
Tiametoxam	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,2	
Trifloxistrobina	ND	<LOQ	<LOQ	ND	0,2										

Fonte: Elaborado pela autora, (2022). Nota: Pontos de coleta: P1; P2; P3; P4; P5; P6; P6.1; P7; P7.1; P8; P8.1; <LOQ: Inferior ao limite de quantificação do método; Resolução CONAMA N°. 357/2005; LQm: Limite de quantificação do método.

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados de multiresíduos de agrotóxicos em águas da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí referente as coletas de verão.

Tabela 6 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em 12 pontos de coletas na estação do verão em 2022

Agrotóxicos	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$												LQm	CONAMA Nº.357/2005
	P1	P2	P3	P4	P5	P5.1	P6	P6.1	P7	P7.1	P8	P8.1		
2,4D	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1	4,0 $\mu\text{g/L}$
Atrazina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	2 $\mu\text{g/L}$
Azoxistrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Bentazona	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,02	
Carbofurano	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Ciproconazol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04	
Clomazona	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Difenoconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,1	
Epoxiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Imazapique	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	
Imazetapir	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	0,01	
Malationa	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,2	0,1 $\mu\text{g/L}$

(Continua)

Tabela 6 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em 12 pontos de coletas na estação do verão em 2022

(Continuação)

Agrotóxicos	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$												LQm	CONAMA N°.357/2005
	P1	P2	P3	P4	P5	P5.1	P6	P6.1	P7	P7.1	P8	P8.1		
Metsulfurom-metílico	ND	<LOQ	ND	ND	<LOQ	0,1								
Penoxsulam	ND	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	ND	ND	0,04	
Piraclostrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,2	
Pirazossulfurom-etil	<LOQ	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04	
Pirimicarbe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08	
Profenofós	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	ND	0,2	
Propiconazol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,02	
Simazina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	2,0 $\mu\text{g/L}$
Tebuconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,1	
Tiametoxam	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,2	
Trifloxistrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,2	

Fonte: Elaborado pela autora, (2022). Nota: Pontos de coleta: P1; P2; P3; P4; P5; P6; P6.1; P7; P7.1; P8; P8.1; <LOQ: Inferior ao limite de quantificação do método; Resolução CONAMA N°. 357/2005; LQm: Limite de quantificação do método.

Alguns compostos como apresentados nas Tabelas 5 e 6 foram detectados abaixo do limite de quantificação do método (LQm), sendo esse o limite mínimo alcançado na validação de método.

Na primavera (Tabela 5), os seguintes compostos foram detectados abaixo do Limite de Quantificação do Método (LQm) em todos os pontos de coleta: bentazona, profenofós, simazina, tiametoxam e ciproconazol. Em dois pontos de coleta foi detectado o imazapir (P5 e P5.1), malationa em cinco pontos (P1, P4, P5, P6.1 e P7); metsulfurom – metílico em sete pontos (P2, P3, P4, P5, P6, P6.1, P7.1) e trifloxistrobina em dois pontos (P2 e P3).

No verão (Tabela 6) foram detectados abaixo do LQm, o composto 2,4 D em cinco pontos (P3, P6, P7.1, P8, P8.1). Além desse, foram detectados bentazona, profenofós, simazina e ciproconazol em todos os pontos de coletas. O agrotóxico imazetapir foi detectado no ponto P8, malationa foi detectado em nove pontos (P2, P5, P5.1, P6, P6.1, P7, P7.1, P8, P8.1), metsulfurom – metílico em seis pontos (P3, P4, P5, P6, P6.1, P7.1), piraclostrobina em nove pontos (P1, P2, P5, P6, P6.1, P7, P7.1, P8, P8.1), pirimicarb em 03 locais (P6.1, P7, P8) e tiametoxam em 06 pontos de coleta (P1, P6, P6.1, P7, P8, P8.1).

Os compostos detectados abaixo do LQm nas duas estações são comumente utilizados em plantios de soja e milho. Assim, essa detecção pode ser possivelmente explicada pelo escoamento superficial ocorrido na região, que durante o mês de coleta, na primavera, a precipitação foi em torno de 92,97 mm e, no mês de coleta, na estação de verão, a precipitação ocorreu em torno de 57,65 mm (WEATHER UNDERGROUND, 2022). Observa-se que o único ponto que faz o uso da água superficial para abastecimento público é o ponto P7, o qual também utiliza o recurso natural para irrigação, criação animal e pesca. Os demais pontos de coleta, além de utilizarem a água superficial para irrigação, criação animal e pesca, ainda utilizam para geração de energia (Quadro 4).

A detecção dos compostos em alguns casos pode ter sido reduzida, devido o intervalo de tempo entre a aplicação do composto e o período de coleta, o que pode ter permitido a degradação do composto no meio ambiente (MMA, 2006).

4.3 DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM SEDIMENTOS

Nas Tabelas 7 e 8, estão apresentados os resultados das análises de 19 multiresíduos de agrotóxicos em sedimentos, referentes a estação de primavera e de verão, respectivamente.

Tabela 7 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em 12 pontos de coletas na estação da primavera em 2021

Agrotóxicos	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$												LQm	
	P1	P2	P3	P4	P5	P5.1	P6	P6.1	P7	P7.1	P8	P8.1		
2,4D	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	ND	1
Atrazina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01
Azoxistrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04
Bentazona	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	ND	0,02
Carbofurano	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02
Ciproconazol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04
Clomazona	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04
Difenoconazol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	0,1
Imazapique	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,01
Metsulfurom- metílico	ND	ND	ND	<LOQ	ND	0,1								
Penoxsulam	<LOQ	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	0,04
Piraclostrobina	<LOQ	<LOQ	ND	0,2										
Pirazosulfurom	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04
Pirimicarbe	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08
Profenofós	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,2
Propiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02

(Continua)

Tabela 7 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em 12 pontos de coletas na estação da primavera em 2021

(Continuação)

Agrotóxicos	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$												LQm
	P1	P2	P3	P4	P5	P5.1	P6	P6.1	P7	P7.1	P8	P8.1	
Simazina	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LOQ	0,04
Tebuconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	0,1
Tiametoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,2

Fonte: Elaborado pela autora, (2022). Nota: Pontos de coleta: P1; P2; P3; P4; P5; P6; P6.1; P7; P7.1; P8; P8.1; <LOQ: Inferior ao limite de quantificação do método; Resolução CONAMA N°. 357/2005; LQm: Limite de quantificação do método.

Tabela 8 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em 12 pontos de coletas na estação do verão em 2022

Agrotóxicos	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$												LQm	
	P1	P2	P3	P4	P5	P5.1	P6	P6.1	P7	P7.1	P8	P8.1		
2,4D	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	ND	1
Atrazina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01
Azoxistrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04
Bentazona	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	ND	0,02
Carbofurano	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02
Ciproconazol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04
Clomazona	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04
Difenoconazol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	0,1
Imazapique	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,01
Metsulfurom- metílico	ND	ND	ND	<LOQ	ND	0,1								
Penoxsulam	<LOQ	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	0,04
Piraclostrobina	<LOQ	<LOQ	ND	0,2										
Pirazosulfurom	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04
Pirimicarbe	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08
Profenofós	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,2
Propiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02

(Continua)

Tabela 8 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Sedimento da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em 12 pontos de coletas na estação do verão em 2022

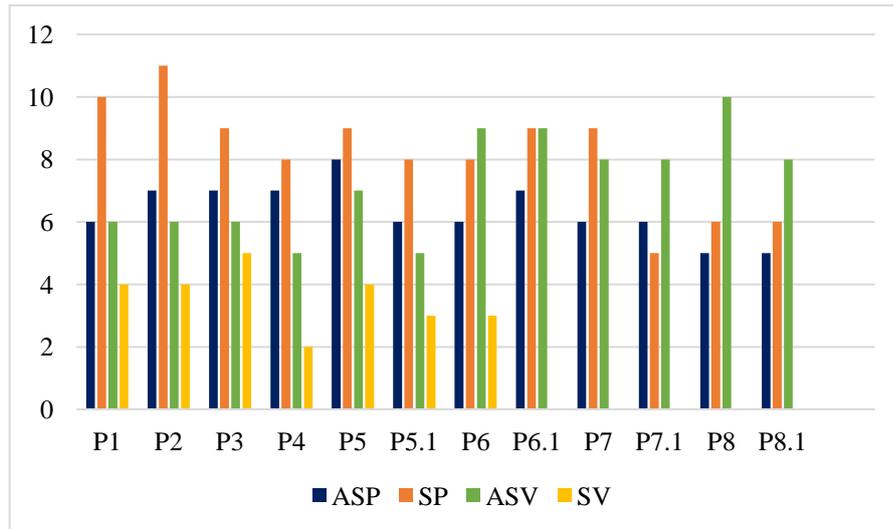
(Continuação)

Agrotóxicos	Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$												LQm
	P1	P2	P3	P4	P5	P5.1	P6	P6.1	P7	P7.1	P8	P8.1	
Simazina	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	0,04
Tebuconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	0,1
Tiametoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,2

Fonte: Elaborado pela autora, (2022). Nota: Pontos de coleta: P1; P2; P3; P4; P5; P6; P6.1; P7; P7.1; P8; P8.1; <LOQ: Inferior ao limite de quantificação do método; Resolução CONAMA N°. 357/2005; LQm: Limite de quantificação do método.

Na Figura 18 tem-se a comparação da quantidade de agrotóxicos quantificados em cada ponto de coleta, nas duas estações do ano, de acordo com a matriz ambiental - água e sedimento.

Figura 18 – Quantidade de compostos quantificados nas amostras de água e sedimento, por pontos de coleta, nas estações da primavera em 2021 e verão de 2022 na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí



Fonte: Elaborada pela autora, (2022). Nota: ASP: Água Superficial na estação Primavera; SP: Sedimento na estação Primavera; ASV: Água Superficial na estação Verão; SV: Sedimento na estação Verão; Os pontos de coleta P7, P7.1, P8 e P8.1 não possuem dados quanto a sedimento na estação primavera, pois, ocorreu um erro de injeção no equipamento utilizado para as determinações.

Dentre os 19 compostos determinados na matriz sedimento, na estação da primavera (Tabela 7), foram quantificados abaixo do LQm os agrotóxicos: 2,4 D detectado em todos os pontos de coletas exceto o ponto P8, bentazona em nove pontos (P1, P2, P3, P4, P5, P6, P6.1, P7, P8), ciproconazol, clomazona, imazapique, pirazossulfurom - etil e profenofós detectados em todos os pontos de coletas, difenoconazol em sete pontos (P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7), metsulfurom – metílico em P4, penoxsulam em cinco pontos (P1, P2, P5, P6.1), piraclostrobina em 02 locais (P1, P2), pirimicarb em dois pontos (P2, P6,) simazina em dois locais (P3, P8.1) e tebuconazol em dois pontos (P7 e P8).

No verão (Tabela 8) foram quantificados os compostos, bentazona no ponto P6.1, azoxistrobina no ponto P5.1, carbofurano em dois pontos (P3, P5.1), ciproconazol em dois locais (P2, P6), clomazona em cinco locais (P1, P2, P3, P4, P5.1), difenoconazol no ponto P1, imazapique em quatro pontos (P2, P3, P5, P5.1), pirimicarb em dois locais (P5, P6), penoxsulam em dois locais (P1, P5.1), simazina em quatro pontos (P3, P5, P5.1, P6.1), tiametoxam no ponto P6.1 e metsulfurom – metílico em três locais (P2, P5 e P6).

Para os compostos bentazona, profenofós, ciproconazol e simazina é possível observar que houve a detecção frequente, embora abaixo do LQm, em ambas as matrizes estudadas e nas diferentes estações. Para o sedimento não se tem legislações que estabelecem VMP para esse compartimento ambiental.

Na estação da primavera (Tabela 7) não se teve compostos quantificados acima do LQm, no entanto, na estação de verão (Tabela 8) quantificou-se os seguintes compostos: imazapique nos pontos de coletas P1 e P4 variando respectivamente em concentrações de 0,0205 a 0,057 $\mu\text{g kg}^{-1}$, metsulfurom - metílico nos locais P3 com quantificação de 0,186 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e em P4 com concentração de 0,131 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e a bentazona no ponto P6.1 quantificado em 0,13 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

O composto imazapique é um herbicida seletivo, usado para o controle de pragas pré e pós-emergente de algumas gramíneas e ervas daninhas de folhas largas, com aplicação em culturas de amendoim, arroz, cana-de-açúcar, milho, pastagem e soja (IUPAC, 2022).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2017) aprovou o novo marco regulatório para os agrotóxicos, que torna mais claro os critérios de avaliação e de classificação dos produtos no Brasil. Esse marco também estabelece mudanças importantes na rotulagem, com a adoção do uso de informações, palavras de alerta e imagens (pictogramas) que facilitam a identificação de perigos à vida e à saúde humana (MAPA, 2019). Neste contexto, a ANVISA (2017) estabelece classificação toxicológica para este composto como categoria 5 - produto improvável de causar dano. Ainda segundo a Portaria 84, de 15 de outubro de 1996, do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), a classificação desse composto quanto ao Potencial de periculosidade ambiental é a classe II - Produto Muito Perigoso ao Meio Ambiente. Salienta-se que na estação de primavera, o composto foi detectado abaixo do LQm em todos os pontos de coleta, onde possivelmente foi utilizado em culturas de milho e posteriormente nas culturas de soja.

O agrotóxico metsulfurom – metílico é um herbicida, comumente utilizado para controlar ervas daninhas, principalmente em cereais e terras temporariamente removidas da produção, com aplicações em culturas de arroz, aveia, cana-de-açúcar, centeio, cevada, citros, pastagens, trigo, triticale (IUPAC, 2022). Segundo a ANVISA (2017), a classificação toxicológica deste composto é de categoria 5 - produto improvável de causar dano e, seu potencial de periculosidade ambiental é de classe III - Produto Perigoso ao Meio Ambiente (IBAMA, 1996).

A utilização do composto na região é recomendada para o cultivo de trigo, o qual é uma das culturas predominantes, com aplicação na metade do outono até o início do inverno (Quadro

5). O tempo de meia vida do composto (DT_{50}) é de 10 dias, não sendo persistente em solo e tem alta solubilidade em água a 20°C (2.790 mg L⁻¹) (IUPAC,2022). A quantificação do composto poderia ser explicada pelo uso em outras lavouras, as quais o mesmo não é recomendado.

A bentazona é um herbicida utilizado para controlar ervas daninhas anuais em uma variedade de culturas, como em milho, arroz, alfafa, sorgo, linhaça, amendoim, feijão, ervilhas, trevo, cebolinha, alho e soja (IUPAC, 2022). Sua classificação toxicológica segundo a ANVISA, 2017 é categoria 4 - Produto Pouco Tóxico e tem classe III quanto ao seu potencial de periculosidade ambiental, produto perigoso ao meio ambiente. Este composto é recomendado para uso nos três principais plantios da região sendo soja, milho e trigo, podendo assim, explicar sua quantificação na estação do verão.

O composto bentazona é altamente solúvel em água e volátil (IUPAC, 2022). O estudo realizado por Kerkhoff (2020), também detectou o agrotóxico, porém abaixo do limite de quantificação do método nas estações do verão, outono e inverno em pontos de coleta na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí, na cidade de Cerro Largo – RS. A autora relacionou a quantificação em concentrações menores com as possíveis chuva que aconteceram nas estações de coleta. A resolução CONAMA N°. 357/2005 não atribui VMP ao composto para as distintas classes de corpos hídricos.

Sendo assim, evidencia-se a importância do estudo de monitoramento para definir se a persistência da detecção dos agrotóxicos identificados neste estudo em outras estações do ano, bem como, para que seja possível observar os possíveis danos causados à saúde humana e ao meio ambiente a longo e a curto prazo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio das análises realizadas na água superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí foi possível averiguar que, os pontos de coleta das amostras estavam de acordo com os valores máximos permitidos expedidos pela Resolução CONAMA N°. 357/2005.

Para os parâmetros físico-químicos, foi possível observar que a baixa pluviosidade ocorrida na estação do verão afetou os resultados, principalmente da condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$), coliformes termotolerantes (NMP mL^{-1}), cor aparente (uH) e nitrato (mg L^{-1}). No entanto, os parâmetros estabelecidos na Resolução CONAMA N°. 357/2005 estavam dentro dos VMP.

Quanto a agrotóxicos em águas superficiais, os 24 compostos determinados na estação primavera foram quantificados compostos abaixo do LQm, podendo observar a influência das chuvas ocorridas no mês de coleta. Na estação verão, também foram detectados compostos em concentrações menores que o LQm, porém entre as estações é possível observar a persistência de alguns compostos sendo os principais utilizados na cultura de soja, a qual é o plantio mais utilizada na região.

Para os sedimentos, dos 19 compostos determinados na estação primavera em 2021 quantificou-se compostos abaixo do LQm, no entanto, na primavera quantificou-se três compostos acima do LQm sendo, bentazona, imazapique e metsulfurom-metílico.

O estudo realizado evidenciou algumas persistências de detecções nas estações da primavera e verão para ambas matrizes de estudo, demonstrando que as práticas agrícolas da região podem influenciar na qualidade da água.

Por fim, sugere-se a continuidade do estudo quanto ao monitoramento, em principal dos compostos agrotóxicos, bem como, dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos ampliando ainda, para mais compostos e parâmetros estabelecidos em legislação. Assim, será possível identificar se está ocorrendo a persistência de compostos agrotóxicos e a contaminação do corpo hídrico.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. M. MACÊDO, J. A. B. Parâmetros físico-químicos de caracterização da contaminação do lençol freático por necrochorume. **Seminário de Gestão Ambiental**, v. 1, 2005.
- AMM, **Associação dos municípios das missões. histórico – missões e AMM**. 2020. Disponível em: <https://www.ammissoes.com.br/?pg=associacao&area=economia>. Acesso em: 04 jan. 2022.
- ANA. Agência Nacional de Águas. **Conjuntura recursos hídricos Brasil 2018. Brasília – DF, 2018**. Disponível em: <https://arquivos.ana.gov.br/portal/publicacao/Conjuntura2018.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2022.
- ANA. Cadernos de Recursos Hídricos. **Disponibilidade e demanda de recursos hídricos no Brasil**. 2005. 134 p.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografias autorizadas**. 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br>. Acesso em: 02 fev. 2022.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 2017. Disponível em: <https://www.standardmethods.org/>. Acesso em: 9 jan. 2022.
- ASENBAUM, A. *et al.* Influence of various commercial water treatment processes on the electric conductivity of several drinking waters. **Journal of Molecular Liquids**, v. 160, n. 3, p. 144-149, mai. 2011.
- ASCOM/ANVISA. **Regulamentação, Anvisa aprova novo marco regulatório para agrotóxicos**. 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br>. Acesso em: 22 jan. 2022.
- AZEVEDO, J. C. R.; DE MOURA, E. R. R.; DOS SANTOS, M. M. Determinação de pesticidas na água e sedimento do Rio Piquiri. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 9, n. 3, p. 651-671, 2016.
- BAIRD, C.; CANN, M. Poluição e purificação da água. In: **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2011. Cap. 14, p. 623-683.
- BARBIERI, M. V. *et al.* Um método confiável baseado em LC-MS / MS para determinação de níveis de traços de 50 resíduos de pesticidas médios a altamente polares em sedimentos e avaliação de risco ecológico. **Química Analítica e Bioanalítica**, v. 411, n. 30, p. 7981-7996, 2019.
- BRAGA, B. *et al.* Introdução à engenharia ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável. São Paulo. **Prentice Hall**. 2005.
- BRASIL. **Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm. Acesso em: 25 jan. 2022.

CETESB. Companhia ambiental do estado de São Paulo. **Coliformes totais, coliformes termotolerantes e Escherichia Coli - Determinação pela técnica de tubos múltiplos**. 2018. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2018/01/Para-enviar-ao-PCSM_-NTC-L5.202_5%C2%AAed-_dez.-2018.pdf. Acesso em: 20 jan. 2022.

CETESB. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas**. 2016. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wpcontent/uploads/sites/12/2013/11/Apêndice-D-Significado-Ambiental-e-Sanitário-dasVariáveis-de-Qualidade-29-04-2014.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2022.

CETESB. **Relatório de Qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. Apêndice E – Significado ambiental das variáveis de qualidade. 2017.

CETESB. Qualidade das águas superficiais do estado de São Paulo 2014. São Paulo. **CETESB**. 2015. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp->. Acesso em: 17 jul. 2022.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Apêndice e significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. 2014. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2017/11/Ap%C3%AAndice-E-Significado-Ambiental-eSanit%C3%A1rio-das-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-2016.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2022.

CETESB. Companhia ambiental do estado de São Paulo. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidas. São Paulo. **CETESB** Brasília: ANA, 2011. 327 p. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2021/10/Guia-nacional-de-coleta-e-preservacao-de-amostras-2012.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2022.

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- calendarioagricola-plantio-e-colheita>. Acesso em: 10 jan. 2022.

CONAMA. Conselho nacional do meio ambiente. **Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: https://www.sua.pe.gov.br/images/publicacoes/CONAMA_n.430.2011.pdf. Acesso em: 20 jan. 2022.

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://conama.mma.gov.br/>. Acesso em: 10 jan. 2022.

CHIARELLO, M. *et al.* 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.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/AR20160314.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2022.

EMBRAPA. Empresa brasileira de pesquisa agropecuária. **Monitoramento ambiental**. 2022. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa>. Acesso em: 15 jan. 2022.

EMBRAPA. Empresa brasileira de pesquisa agropecuária. **Forrageiras – espécies para a Região Sul do Brasil**. 2006. Disponível em: https://www.embrapa.br/climatemperado/forrageiras#collapse_ybsy_4. Acesso em: 07 jan. 2022.

EMBRAPA. Empresa brasileira de pesquisa agropecuária. **Agricultura e qualidade da água: Contaminação da água por nitrato**. 2002. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPAC-2009/24718/1/doc_57.pdf. Acesso em: 20 jan. 2022.

FARIAS F. L. H. *et al.* Investigação de agrotóxicos carbamatos em águas superficiais bruta e tratada no Rio Branco em Roraima. **Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Roraima**. 2013.

FEE. Fundação de economia e estatística. **Características agropecuárias do RS**. Disponível em: <https://arquivofee.rs.gov.br/>. Acesso em: 30 jan. 2022.

FEPAF. Fundação estadual de pesquisa agropecuária. **Estudos sobre impactos ambientais: Uma abordagem contemporânea**. Botucatu. 2019. ed. 632.1, 293 p. Disponível em: <http://www.fepaf.org>. Acesso em: 20 jan. 2022.

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/202105/11142104-boletim-22.pdf>. Acesso em: 07 jan. 2022.

FIORESE, C. H. *et al.* Análise preliminar dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos das águas do córrego Paraíso–trecho urbano do distrito de Vieira Machado, em Muniz Freire-ES. **Agrarian Academy**. Goiás, v. 6, n. 11, 2019. DOI:10.18677/Agrarian_Academy_2019a3. Disponível em: <http://www.conhecer.org.br/Agrarian%20Academy/2019A/analise.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2022.

FUNASA. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAs**. Brasília, 2014.

FREDDO F. V. J. Qualidade das águas subterrâneas rasas do aquífero Barreiras: estudo de caso em Benevides – PA. 2018. 113 p. **Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará**, Belém, PA, 2018.

FRIES, J. GETROST, H. **Organic Reagents for Trace Analysis, In: Método da Brucina**. 1977, cap., pg. 278.

GARCIA, E. N. *et al.* A importância da preservação e conservação das águas superficiais e subterrâneas: um panorama sobre a escassez da água no Brasil. **Fórum Ambiental da Alta**

Paulista, Alta Paulista, v. 11, n. 6, p. 235-249, dezembro 2015. DOI: <https://doi.org/10.17271/1980082711620151259>. Disponível em: https://publicacoes.amigosdanatureza.org.br/index.php/forum_ambiental/article/view/1259. Acesso em: 10 jan. 2022.

GUARDA, P. M. *et al.* Avaliação da contaminação por pesticidas nos sedimentos do rio Formoso no estado do Tocantins. **Desafios - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, [S.L.], v. 7, n., p. 123-135, 30 out. 2020. Universidade Federal do Tocantins. DOI: <http://dx.doi.org/10.20873/uftsupl2020-8732>. Disponível em: <https://sistemas.uft.edu.br/periodicos/index.php/desafios/article/view/8732>. Acesso em: 26 jan. 2022.

IBAMA. **Consumo de agrotóxicos e afins (2000 - 2019)**. 2020. Disponível em: http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/relatorios/2019/grafico_do_historico_de_comercializacao_2000-2019.pdf. Acesso em: 25 jan. 2022.

IBAMA. **Portaria 84, de 15 de outubro de 1996**. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&legislacao=99498>. Acesso em: 25 jan. 2022.

IBGE. **Censo brasileiro demográfico**. 2010. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/>. Acesso em: 10 jan. 2022.

IUPAC. **The PPDB. A to Z list of active ingredients**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>. Acesso em: 15 jan. 2022.

KERKHOFF, G. D. Avaliação integrada de qualidade da água e de multiresíduos de agrotóxicos do rio Ijuí no município de Cerro Largo/RS. 2020. 87 p. **Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal da Fronteira Sul**, Cerro Largo, 2020.

MAPA. **Relatório de gestão exercício 2019**. Pg 86. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/acesso-a-informacao/transparencia/2019/RelatriodeGesto.pdf/view>. Acesso em: 20 jan. 2022.

MARTINI, L. F. D. *et al.* Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Ciência Rural**, [S.L.], v. 42, n. 10, p. 1715-1721, 04 out. 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782012001000001>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cr/a/vdktPcvDVXJzWJdT8RnmSJg/?lang=pt>. Acesso em: 15 jan. 2022.

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

MEDEIROS, W. M. V.; SILVA, C. E.; LINS, R. P. M. Avaliação sazonal e espacial da qualidade das águas superficiais da bacia hidrográfica do rio Longá, Piauí, Brasil. **Revista Ambiente & Água**, v. 13, 2018.

MILHOME, M. A. L. *et al.* Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**. [S.L.], v. 14, n. 3, p. 363-372, 27 out. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000300010>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/zSLfBtgKMpx9njsXhKff39t/?lang=pt>. Acesso em: 25 jan. 2022.

MMA. Ministério do meio ambiente. **Caderno da Região Hidrográfica do Rio Uruguai**. Brasília-DF: MMA, 2006. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br>. Acesso em: 10 jan. 2022.

NEVES, F. M. *et al.* Avaliação da qualidade da água do Rio Bacacheri, Curitiba/PR. **Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 8, n. 4, p. 81-98, jan./jun. 2015. DOI: <https://doi.org/10.22292/mas.v8i4.425>. Disponível em: <https://www.revistasuninter.com/revistameioambiente/index.php/meioAmbiente/article/view/425>. Acesso em: 11 jan. 2022.

REGINATO, P. A. R.; AHLERT, S. Vulnerabilidade do sistema aquífero Serra Geral na Região Nordeste do estado do Rio Grande do Sul. **Águas subterrâneas**, v. 27, n. 2, p. 32-46, 2013.

RAJU, N. J. *et al.* Geochemical assessment of groundwater quality in the Dun valley of central Nepal using chemometric method and geochemical modeling. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 1, n. 12, p. 135-145, nov-dez. 2015.

SEMA. Secretaria de estado do meio ambiente. **U090 - Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí**. 2015. Disponível em: <https://sema.rs.gov.br/u090-bh-ijui>. Acesso em: 05 jan. 2022.

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-4Lg7RGZkpCdDhfZEhERm8/view?resourcekey=0-3u-7mx5tYnLLJtb2-wXAFA. Acesso em: 05 jan. 2022.

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://sema.rs.gov.br/u090-bh-ijui>. Acesso em: 05 jan. 2022.

SOARES, A. F. S. S. Uso de agrotóxicos, contaminação de mananciais e análise da legislação pertinente: um estudo na região de Manhuaçu-MG. 2011. **Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos)**, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/ENGD-8RAMAP>. Acesso em: 11 jan. 2022.

SOARES, D. F. *et al.* Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Engenharia Sanitária e**

Ambiental, [S.L.], v. 22, n. 2, p. 277-284, 27 out. 2016. DOI:<http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016139118>. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/esa/a/k65RfZykKnXYkqRbVJvpZSc/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 30 jan. 2022.

SCHWAMBORN, Txai Mitt. Expansão da fronteira agrícola, uso de agrotóxicos e riscos de exposição humana ao glifosato na região metropolitana de Santarém. **Dissertação de Mestrado Universidade de Brasília**. 2019.

SHRESTHA, R. K.; COOPERBAND, L. R.; MACGUIDWIN, A. N. Strategies to Reduce Nitrate Leaching into Groundwater in Potato Grown in Sandy Soils: Case Study from North Central USA. **American Journal of Potato Research**, v. 87, n. 3, p. 229-244, jun. 2010.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3ª Edição. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. **Editora da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG**, Belo Horizonte, 2005.

VON SPERLING, M. Estudos de modelagem da qualidade da água de rios. **Editora da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG**. Belo Horizonte. 2007. v. 7. 452 p.

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: 14 jun, 2022.

WHO. World Health Organization. **Pesticides**. 1993. Disponível em:

<https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/chemical-safety-pesticides>. Acesso em: 19 jun. 2022.

WHO. World Health Organization. **Guidelines for drinking water quality**. 4 ed. Geneva: World Health Organization, 2011.