

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

MAURÍCIO SEIBERT CASTILHO

**INVESTIGAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS
SUPERFICIAIS NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRATINIM E
COMANDAÍ**

CERRO LARGO

2023

MAURÍCIO SEIBERT CASTILHO

**INVESTIGAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS
SUPERFICIAIS NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRATINIM E
COMANDAÍ**

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 em Engenharia Ambiental e Sanitária.

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

CERRO LARGO

2023

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Castilho, Maurício Seibert
INVESTIGAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS
SUPERFICIAIS NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRATINIM
E COMANDAÍ / Maurício Seibert Castilho. -- 2023.
47 f.

Orientadora: Doutora Liziara da Costa Cabrera

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro
Largo,RS, 2023.

1. Agrotóxico. 2. Águas Superficiais. 3.
Monitoramento. 4. LQM. I. Cabrera, Liziara da Costa,
orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III.
Título.

MAURÍCIO SEIBERT CASTILHO

**INVESTIGAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS
SUPERFICIAIS NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRATINIM E
COMANDAÍ**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 17/02/2023.

BANCA EXAMINADORA



Prof.ª Dra.ª Lizlara da Costa Cabrera– UFFS
Orientadora



Prof.ª Dra.ª Alcione Aparecida de Almeida Alves– UFFS
Avaliadora



Geólogo Alonso Moscon– UFFS
Avaliador

Dedico este trabalho a deus e aos meus familiares, que sempre foram grandes incentivadores e apoiadores, além de nunca medirem esforços para que esse sonho se tornasse possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a deus, por me guiar e me proteger em todos os momentos difíceis e obstáculos enfrentados ao longo do curso.

Agradeço os meus pais, que sempre foram grandes incentivadores, e sempre estiveram ao meu lado em toda a trajetória acadêmica, e também a toda minha família, aos meus avós, tios, primos, padrinhos, pelos conselhos, incentivos e apoio prestado ao longo da graduação.

As grandes amizades construídas durante a graduação, Eduardo, Lucas, Timoteo, Gabriel, entre outras amizades importantes construídas durante a graduação.

Agradeço minha orientadora Liziara da Costa Cabrera, por todo o apoio e ajuda para a realização desse trabalho.

Obrigado ao Professor Drº Milton Norberto Strieder e ao mestrando Rodrigo Soltis, pelas coletas de água realizadas na estação da primavera de 2021, ao Professor Drº David Augusto Reynalte Tataje e a mestranda Taciéli dos Santos, pelas coletas de água realizadas na estação da primavera de 2022.

Ao Endi, Laila, Miqueias, pelo auxílio nos procedimentos e análises laboratoriais.

Ao químico Jonas Simon Dugatto, pelas instruções e orientações no laboratório, durante o desenvolvimento do trabalho.

A todos os professores, que ao longo desses anos, passaram todo o conhecimento necessário para nos tornarmos exímios profissionais.

E por fim, a Universidade Federal da Fronteira Sul, por proporcionar toda a estrutura e apoio acadêmico durante todo o tempo da graduação,

“A persistência é o menor caminho do êxito”. (Charles Chaplin)

RESUMO

A contaminação dos corpos hídricos superficiais vem crescendo na medida em que ocorre o aumento populacional e se intensifica a produção agropecuária, o que leva o aumento do uso de agrotóxicos, para a produção de alimentos. Assim, o trabalho tem como objetivo e realizar um diagnóstico pontual em relação a contaminação por multiresíduos de agrotóxicos em águas superficiais em trechos da Bacia do Rio Comandaí (em Cândido Godói/RS, Campina das Missões/RS e Ubiretama/RS) e na bacia do Rio Piratinim (São Luiz Gonzaga/RS e São Nicolau/RS). Para tanto, realizou-se 12 coletas de amostras na estação a primavera de 2021, e 12 coletas na mesma estação de 2022, as coletas foram realizadas no arroio Fundão, no arroio Pessegueiro, no arroio Ximbocu e no arroio Ivaí, em cada arroio, realizou-se 3 coletas, na nascente, no intermediário e na foz. Posteriormente foram realizados alguns procedimentos laboratoriais, onde foi realizado a extração em fase sólida para preparar as amostras. Já para a determinação dos resíduos de agrotóxicos nas amostras coletadas, utilizou-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. Referente aos agrotóxicos em água superficial, foram detectados abaixo do Limite de Quantificação do Método (LQm) a atrazina, clomazona, simazina, penoxsulam, 2,4D, metsulfuron, imidacloprida, imazapique, profenófos, pirazossulfuron e trifloxistrobina, e com valores acima do LQm, foram detectados a atrazina, a simazina e o profenófos, dentre os quantificados, apenas a atrazina e a Simazina possuem valores máximos permitidos (VMP), conforme resolução CONAMA nº 357/2005 para classe III, compostos esses, que se encontram dentro dos VMP. Assim, é de suma importância que os compostos detectados e quantificados, e até mesmo os compostos que atendem os VMP da resolução CONAMA nº 357/2005, sejam monitorados constantemente, para determinar a qualidade da água do arroios Fundão, no arroio Pessegueiro, no arroio Ximbocu e no arroio Ivaí.

Palavras-chave: Pesticida; Recursos Hídricos Superficiais; Monitoramento.

ABSTRACT

Contamination of surface water bodies has been growing as population increases and agricultural production intensifies, which leads to an increase in the use of pesticides for food production. Thus, the objective of this work is to carry out a punctual diagnosis in relation to contamination by multi-residues of pesticides in surface waters in stretches of the Comandá River Basin (in Cândido Godói/RS, Campina das Missões/RS and Ubiretama/RS) and in the basin of the Piratinim River (São Luiz Gonzaga/RS and São Nicolau/RS). To this end, 12 sample collections were carried out in the spring season of 2021, and 12 collections were carried out in the same season of 2022, the collections were carried out in the Fundão stream, in the Pessegueiro stream, in the Ximbocu stream and in the Ivaí stream, in each stream, 3 collections were carried out, at the source, at the intermediate and at the mouth. Subsequently, some laboratory procedures were performed, where solid phase extraction was performed to prepare the samples. For the determination of pesticide residues in the collected samples, the technique of high performance liquid chromatography was used. Regarding pesticides in surface water, atrazine, clomazone, simazine, penoxsulam, 2,4D, metsulfuron, imidacloprid, imazapik, profenofos, pyrazosulfuron and trifloxystrobin were detected below the Method Quantification Limit (LQm), and with values above the LQm, atrazine, simazine and profenofos were detected, among those quantified, only atrazine and simazine have maximum permitted values (VMP), according to CONAMA resolution n° 357/2005 for class III, these compounds, which are within the VMP. Thus, it is extremely important that the compounds detected and quantified, and even the compounds that meet the VMP of CONAMA resolution n° 357/2005, be constantly monitored, to determine the water quality of the Fundão stream, in the Pessegueiro stream, in the Ximbocu and the Ivaí stream.

Keywords: Pesticide; Surface Water Resources; Monitoring.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Regiões Hidrográficas Brasileiras.....	18
Figura 2 – Fontes de poluição dos recursos hídricos superficiais	20
Figura 3 – Consumo de agrotóxicos no Brasil entre os anos de 2000 e 2019.	22
Figura 4 – Pontos de Coleta.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição e Localização das amostragens	28
Tabela 2 - Gradiente de eluição da fase móvel.....	30
Tabela 3 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Água Superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Piratinim e do Rio Comandaí em 12 pontos de coletas na estação da primavera em 2021	36
Tabela 4 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Água Superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Piratinim e do Rio Comandaí em 12 pontos de coletas na estação da primavera em 2022	38

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Ingredientes dos agrotóxicos mais consumidos no Brasil no período de 2009-2020.....	23
Quadro 2 - Valores máximos permitidos de agrotóxicos em águas superficiais, segundo resolução CONAMA nº 357/2005.....	25

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	Agência nacional das águas
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
HPLC-MS	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a espectrometria de massa, do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INCA	Instituto Nacional do Câncer
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LQm	Limite de Quantificação do Método
LQm	Inferior ao Limite de Quantificação do Método
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MMA	Ministério do Meio Ambiente
PIB	Produto Interno Bruto
PTFE	Politetrafluoretileno
SPE	Extração em Fase Sólida do Inglês <i>in Solid Phase Extraction</i>
UFFS	Universidade Federal da Fronteira Sul
VMP	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVO	15
1.1.1	Objetivo Geral	15
1.1.2	Objetivo Específico	16
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	RECURSOS HÍDRICOS SUPERFICIAIS BRASILEIROS	17
2.2	Principais poluentes dos recursos hídricos superficiais.....	18
2.3	Agrotóxicos em corpos hídricos superficiais.....	20
2.4	AGROTÓXICOS NO BRASIL.....	22
2.5	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL APLICÁVEL ÀS ÁGUAS SUPERFICIAIS BRASILEIRAS	24
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1	TIPO DE ESTUDO.....	26
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	26
3.3	PONTOS DE AMOSTRAGEM	27
3.4	MÉTODO ANÁLITICO PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICO EM ÁGUA.....	29
3.4.1	Preparo das amostras.....	29
3.4.2	Condições do sistema HPCL-MS e análise cromatográficas	30
3.4.3	Validação do Método para análise de agrotóxicos nas amostras	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS SUPERFÍCIAIS	32
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	40
	REFERÊNCIAS.....	41

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso de suma importância para a sobrevivência de todos os seres vivos, sendo utilizada em diversos setores econômicos, como na agricultura, na geração de energia, em diferentes setores industriais, além de ser essencial para o abastecimento de populações, para os ecossistemas aquáticos, entre outras finalidades (RUSS, 2020). Embora seja tratada com um recurso renovável, muitos fatores vêm prejudicando a qualidade da água e a tornando suscetível a degradação (MARTINS; ANTUNES, 2019). Entre esses fatores pode ser salientado o crescimento e desenvolvimento de áreas urbanas aliados ao aumento populacional, aumento da industrialização e a produção agrícola (NOORI *et al.*, 2019).

Os recursos hídricos superficiais são aqueles que não penetram no solo e acabam se acumulando na superfície, são de fácil acesso, e por esse motivo, são expostos a diversas fontes de contaminação, porém, também são uma importante fonte de abastecimento de água potável (CETESB, 2017). As principais fontes de contaminação das águas estão relacionadas com o lançamento de efluentes domésticos e industriais nos corpos d'água (IBAMA, 2020), e também pelo incorreto descarte e lavagem de embalagens de agrotóxicos, onde são transportados até os corpos hídricos por meio da lixiviação, erosão do solo ou por meio de escoamento superficial (PORTO; SOARES, 2011).

Os agrotóxicos podem ser nomeados como inseticidas, fungicidas, herbicidas, moluscicidas, entre outros. São classificados conforme o seu grau de toxicidade, sendo separados por classes I,II,III e IV. São utilizadas para proteger as culturas de insetos, fundos, larvas e outros seres vivos que ofereçam algum efeito nocivo, aumentando a produtividade, e fazendo com que a cultivar cresça saudável e sem riscos (INCA, 2019; PÉREZ-INDOVAL *et al.*, 2022).

O uso intenso no consumo de agrotóxicos, ocorreu na década de 1950 nos Estados Unidos, com a Revolução Verde. Essa revolução, baseou-se em diversas pesquisas e estudos em sementes, na utilização maquinários agrícolas e na utilização de agrotóxicos e fertilizantes buscando um aumento na produtividade. (DE OLIVEIRA RIBEIRO *et al.*, 2022; SERRA *et al.*, 2016). No Brasil, esse modelo de evolução foi implementado na década de 1960, onde foram subsidiados créditos agrícolas pelo poder público e houveram incentivos em indústrias de maquinários e de agrotóxicos (PORTO; SOARES, 2012).

A produção agrícola no Brasil que no início, dependia de fatores naturais, se modernizou e passou a depender cada vez mais de avanços tecnológicos, que visam principalmente uma

produção visando retorno econômico, esses avanços tecnológicos, se baseiam principalmente na melhora dos implementos agrícolas, e no aumento do uso de agrotóxicos. Entre os anos de 1994 à 2013, as áreas destinadas a uso agrícola aumentaram cerca de 1,76% ao ano, pois a demanda de alimentos tende a aumentar, acarretada pelo aumento populacional (FREITAS; MENDONÇA, 2016; FOSCHIERA, 2005)

Em relação a produção agrícola o estado do Rio Grande do Sul (RS), salienta-se sua importância para a economia estadual, pois no ano de 2020, cerca de 40% do Produto Interno Bruto (PIB) do RS foi proveniente do agronegócio, o que torna o estado, um grande consumidor de agrotóxicos, liderando as estatísticas nacionais de comercialização de agrotóxicos, tornando assim, a população suscetível a contaminação pela ingestão de água contaminada (RIO GRANDE DO SUL, 2020; FREITAS; GARIBOTTI, 2020). Na Bacia Hidrográfica do Uruguai, a irrigação demanda um grande volume de água, cerca de 86,3% da demanda hídrica disponível, seguido pelo abastecimento humano com 4,4%, abastecimento rural com 0,7%, uso industrial com 2,4% e uso animal com 6,1% (ANA, 2019).

Assim, o estudo se justifica pela importância do monitoramento da qualidade das águas superficiais, pois conforme o Ministério do Meio Ambiente (MMA) (BRASIL, 2006), as alterações na qualidade da água por interferência humana, por diversas fontes, como lançamentos de esgotos, ou uso de agrotóxicos, pode prejudicar a qualidade da água.

1.1 OBJETIVO

Nesse tópico, os objetivos foram norteados em objetivo geral e objetivos específicos.

1.1.1 Objetivo Geral

Traçar um diagnóstico pontual em relação a contaminação por multiresíduos de agrotóxicos em águas superficiais em trechos da Bacia do Rio Comandá (em Cândido Godói/RS, Campina das Missões/RS e Ubiretama/RS) e na bacia do Rio Piratinim (São Luiz Gonzaga/RS e São Nicolau/RS).

1.1.2 Objetivo Específico

Analisar multiresíduos de agrotóxicos: 2,4-D, atrazina, azoxistrobina, bentazona, carbofurano, ciproconazol, clomazona, difenoconazol, epoxiconazol, fipronil, imazapique, imazetapir, malationa, metsulfurom-metfílico, penoxsulam, piraclostrobina, pirazossulfurom, pirimicarbe, profenofós, propiconazol, simazina, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina nas águas superficiais em trechos da Bacia do Rio Comandaí (em Cândido Godói/RS, Campina das Missões/RS e Ubiretama/RS) e na bacia do Rio Piratinim (São Luiz Gonzaga/RS e São Nicolau/RS) em relação a foz, nascente e ponto intermediário.

Avaliar e comparar os resultados obtidos com os VMP estabelecidos na Resolução CONAMA n° 357/2005.

Comparar os locais amostrados em relação a foz, nascente e ponto intermediário.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Nesse tópico estão escritos conceitos, características e dados sobre o assunto abordado no trabalho, com baseamento em várias pesquisas e autores.

2.1 RECURSOS HÍDRICOS SUPERFICIAIS BRASILEIROS

A água um elemento universal e é indispensável a vida na terra, pois desempenha funções na saúde, fortalece a economia e também melhora a qualidade da vida dos seres humanos. A água se torna um recurso hídrico quando utilizada em finalidades que as tornam econômica, tais como abastecimento de água para populações, para irrigação, criação de animais, entre outras finalidades (DE SOUZA *et al.*, 2014; ROCHA; DE FREITAS, 2020).

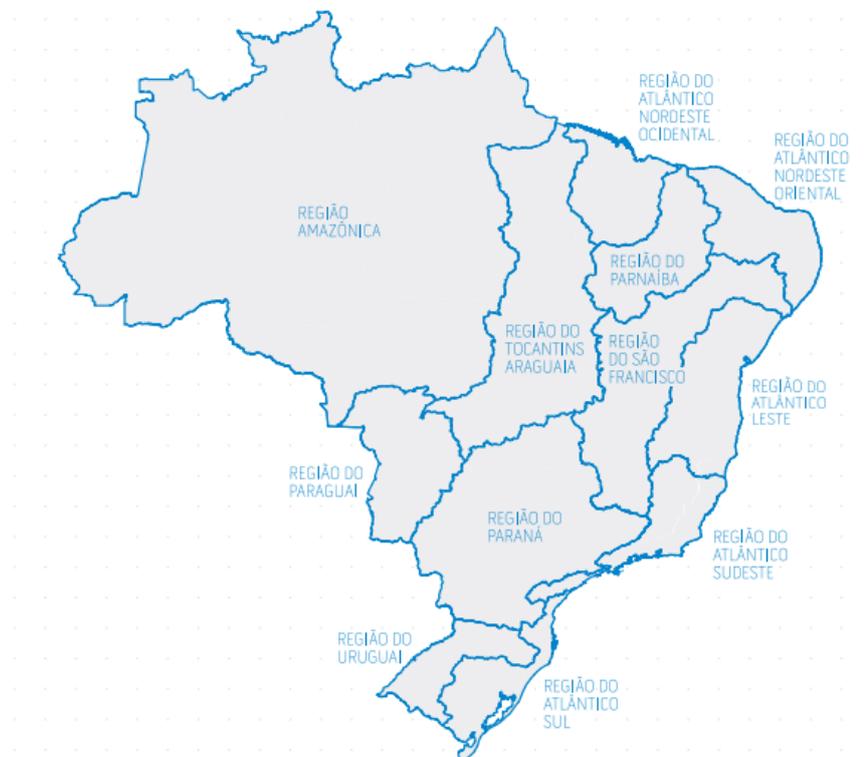
Os recursos hídricos podem ser definidos como as águas superficiais ou subterrâneas, destinadas para finalidades humanas e econômicas, sendo essencial para sobrevivência de seres vivos. Os recursos hídricos superficiais são os que acumulam água na superfície da terra, tais como rios, lagos, e pequenos cursos d'água. Esses recursos acabam sofrendo alguns impactos, como gestões inadequadas das águas, urbanização acelerada devido ao crescimento econômico, aumento de áreas agrícolas e incorreto uso dos agrotóxicos, podendo assim, ser observado uma redução na qualidade das águas. As águas pluviais podem ser utilizadas e aproveitadas para finalidades não potáveis, reduzindo impactos e contaminantes, como uso para geração de energia (COSTA *et al.*, 2012; ROCHA *et al.*, 2017).

O Brasil é um país que possui uma vasta disponibilidade de recursos hídricos, beneficiados pela boa intensidade de chuvas, e também grande volume de água presente nos rios, tendo uma precipitação média anual 1.760 mm que pode variar ao longo do território, porém esses recursos não são distribuídos de uma maneira uniforme, a região da Amazônia por exemplo, possui média anual de precipitação de cerca de 3.000 mm, já a região nordeste possui uma média anual de precipitação de 500 mm (IBAMA, 2020).

Os recursos hídricos superficiais brasileiros detêm uma grande parcela de todos os recursos hídricos da América do Sul, cerca de 50%, e dos recursos hídricos mundiais, representando cerca de 11%. O Brasil é dividido em 12 regiões hidrográficas, conforme observado na Figura 1, dentro dessas regiões constituem-se várias bacias hidrográficas, o planejamento e gestão de cada uma dessas bacias é realizado conforme o seu estado de

localização. A região hidrográfica da amazônica ocupa 45% de todo o território brasileiro, possui uma grande quantidade de rios, tais como o rio Amazonas, Xingu, Solimões, Madeira e o rio Negro, essa região detém 81% de toda a disponibilidade hídrica de águas superficiais brasileiras, já a região Hidrográfica Uruguai, ocupa apenas 3% do território e situa-se no estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, a produção hídrica das bacias hidrográficas é influenciada por diversos fatores, tais como a topografia do local, precipitação, clima local, entre outros (ANA, 2017b; IBAMA, 2020; TUCCI *et al.*, 2001).

Figura 1 – Regiões Hidrográficas Brasileiras



Fonte: ANA, 2017b

2.2 Principais poluentes dos recursos hídricos superficiais

As águas superficiais se tornam expostas e de fácil acesso para a população e também para animais, pelo fato de não infiltrarem no solo, acabam sendo suscetíveis ao descarte de efluentes se comparada as águas subterrâneas, tais recursos hídricos transportam diversas

substâncias diariamente, provenientes de fontes naturais e fontes antropogênicas (CETESB, 2017; ZHANG *et al.*, 2011).

Os recursos hídricos superficiais estão sujeitos a vários fatores que possuem um grande potencial de poluir os cursos d'água, esses, possuem uma grande vulnerabilidade a contaminação por efluentes domésticos e industriais, devido à proximidade a áreas urbanas, acarretando uma maior atenção na área de pesquisas e tratamentos com a finalidade de monitorar a qualidade da água, podendo assim, identificar diferentes concentrações de parâmetros físicos, químicos e biológicos, identificando os variados usos da água (FINKLER, 2015).

Dentre os fatores que trazem risco aos corpos hídricos, deve-se ressaltar as atividades antrópicas, como atividades provenientes de indústrias, o incorreto descarte de resíduos e efluentes domésticos em rios, córregos e lagos além de atividades agrícolas, como uma das principais causadoras de danos e contaminação as águas. Algumas condições naturais também podem acarretar a alteração na qualidade dos recursos hídricos superficiais, isso se deve pelo contato da água durante o escoamento superficial ou infiltração com partículas e impurezas que estão presentes no solo, podendo ocorrer até mesmo em bacias preservadas, com a presença de vegetação nativa nas margens (DE ALENCAR GUEDES, 2011; VON SPERLING, 2005).

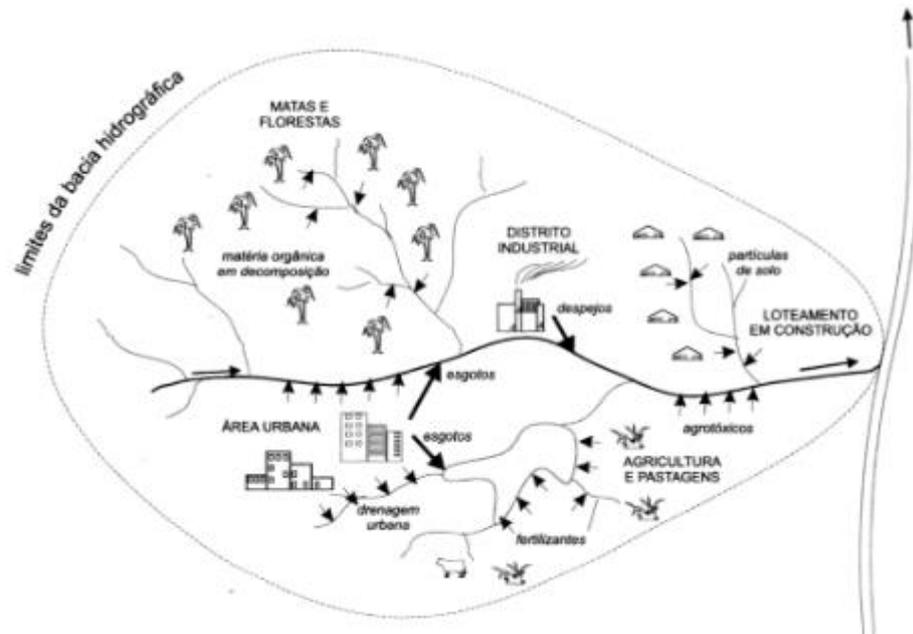
O incorreto descarte de efluente gera uma constante poluição aos corpos hídricos, conforme o atlas esgotos da ANA, são gerados todos os dias 9,1 T de esgotos no Brasil, onde 43% da população possui o esgoto doméstico coletado e tratado e somente 12% possuem fossa séptica em suas residências, 18% possui o esgoto coletado, porém sem nenhum tipo de tratamento, e 27% não possui nenhum tipo de coleta, nem de tratamento, assim, 45% da população brasileira não possui um tratamento adequado de efluentes domésticos, o que acarreta em 4,1 T diárias de esgoto não tratado, aumentando os riscos de contaminação dos corpos hídricos locais (ANA, 2017a).

Os efluentes após adentrarem nos corpos hídricos, causam alterações nas características físicas, químicas e biológicas das águas (TARGINO, 2020). A emissão de esgotos domésticos não tratados em corpos hídricos acarretam diversos problemas na qualidade da água, arrastam grandes cargas orgânicas, nutrientes, coliformes fecais e podem levar vetores de doenças as águas. Já a emissão de esgotos industriais, leva até os corpos hídricos compostos químicos de alta toxicidade, contendo metais pesados e hidrocarbonetos (EMPRAPA, 2004).

Dessa forma, fica claro que o uso e ocupação do solo nas proximidades de cursos d'água, está diretamente ligada e relacionada com alterações na qualidade da água de corpos hídricos.

Através da Figura 2, podemos observar as diversas fontes de poluição dos recursos hídricos superficiais:

Figura 2 – Fontes de poluição dos recursos hídricos superficiais



Fonte: Von Sperling, (2005).

Os usos e ocupações do solo, acabam interferindo diretamente nos processos físicos, químicos e biológicos dos corpos hídricos, a contaminação dos mesmos, ocorre por atividades antrópicas, a maior contaminação ocorre por lançamentos irregulares de efluentes domésticos e industriais, seguidos da contaminação por agrotóxicos, acarretada pelo incorreto uso dos mesmos, bem como, descarte incorreto de embalagens (DE SOUZA, 2021; MERTEN; MINELLA, 2002)

2.3 Agrotóxicos em corpos hídricos superficiais

O uso de agrotóxicos tem se intensificado com o aumento da produção agrícola (SILVA *et al.*, 2009). Além de auxiliar na produtividade da lavoura, os agrotóxicos são de suma importância na proteção da cultura produzida, entretanto, se usado de forma incorreta pode acarretar graves problemas (GUNNINGHAM; SINCLAIR, 2005).

Os defensivos agrícolas possuem uma grande carga de toxicidade, que pode variar conforme a periculosidade, dessa forma, trazem riscos tanto para o meio ambiente como para a saúde humana, onde podem vir a contaminar as águas superficiais. O solo possui uma grande capacidade de armazenar os agrotóxicos, pelo fato de possuir uma grande afinidade em suas características químicas, facilitando a interação entre o solo e o contaminante. O defensivo pode chegar até o corpo hídrico superficial por meio por meio de escoamentos superficiais, lixiviação, descompactação do solo, e também pela incorreta aplicação, e incorretos armazenamento e descartes. Os agrotóxicos que não conseguem ser absorvidos pelas plantas, podem vir a ficarem retidos no solo, e posteriormente serem arrastados até um corpo hídrico próximo quando houver precipitação pluviométrica (RANI *et al.*, 2021; SYAFRUDIN *et al.*, 2021).

A relação da contaminação de recursos hídricos superficiais pode ser afirmada com alguns estudos que relacionam a agricultura com o intenso uso de agrotóxicos, dentre os quais podemos citar (ISMAEL; ROCHA, 2019; MATIAS, 2016; MORELATO, 2022; DA ROSA TAVARES, 2022; VIEIRA, 2017). A cidade de Balneário Camboriú, em Santa Catarina, é uma grande produtora de arroz, na qual demanda um grande volume de água e também de agrotóxicos para a produção de arroz, e por se situar nas margens da bacia hidrográfica do Rio Camboriú, foi relacionado a proximidade das áreas agrícolas com a presença de carbofurano e de quinclorac nas águas do rio, onde constatou-se que todo o despejo das águas utilizadas na irrigação se procedia no rio, elevando os índices de contaminação e trazendo consequências graves para o meio ambiente (MATIAS, 2016).

Outro estudo que comprova a presença de agrotóxicos em corpos hídricos superficiais, e os relacionam com plantações nas proximidades, é o estudo realizado por Ismael (2017), que relaciona uma indústria sucroalcooleira, situada na região metropolitana de João Pessoa/PB, que possui 9.000 ha de cana-de-açúcar cultivada, com a contaminação do Rio Paraíba . Ainda no ano de 2017, Vieira e colaboradores identificaram a presença de atrazina, epoxiconazol, fipronil, iprodiona, malationa, penoxsulam, simazina e tebuconazol em águas superficiais na região sudoeste do Paraná, sendo essa, uma região de intensa produção agrícola (ISMAEL; ROCHA, 2019; VIEIRA, 2017).

Da Rosa Tavares (2022), realizou uma avaliação na qualidade da água superficial na bacia hidrográfica do rio Gravataí, que passa pelos municípios, de Alvorada, Cachoeirinha, Canoas, Glorinha, Gravataí, Porto Alegre, Santo Antônio da Patrulha, Taquara e Viamão, região essa, que gradativamente vem aumentando sua área de pecuária e lavoura, e possui uso intensivo de irrigação para o cultivo de arroz. Com análises semestrais realizadas em dois

pontos, do primeiro semestre de 2016 até o primeiro semestre de 2018, onde apenas no ano de 2017 foi possível quantificar agrotóxicos, nos outros anos, nenhum agrotóxico foi detectado, nem quantificado.

Na mesma região de estudo do presente trabalho, Morelato (2022), realizou uma investigação da ocorrência de agrotóxicos na bacia hidrográfica do rio Ijuí, onde os pontos de coleta, se procederam em locais com lavouras ou com população nas proximidades. As coletas ocorreram nas cidades de Roque Gonzales, Salvador das Missões, Cerro Largo, Catuípe, Santo Ângelo, Vitória das Missões e Coronel Barros, e foram realizadas nas estações da primavera e do verão. Foram detectados abaixo do limite de quantificação alguns compostos, onde a autora relacionou a presença desses agrotóxicos, com o uso para culturas comuns na região, como soja e milho, com a precipitação ocorrida na região, que gerou o escoamento superficial, carregando contaminantes até os corpos hídricos.

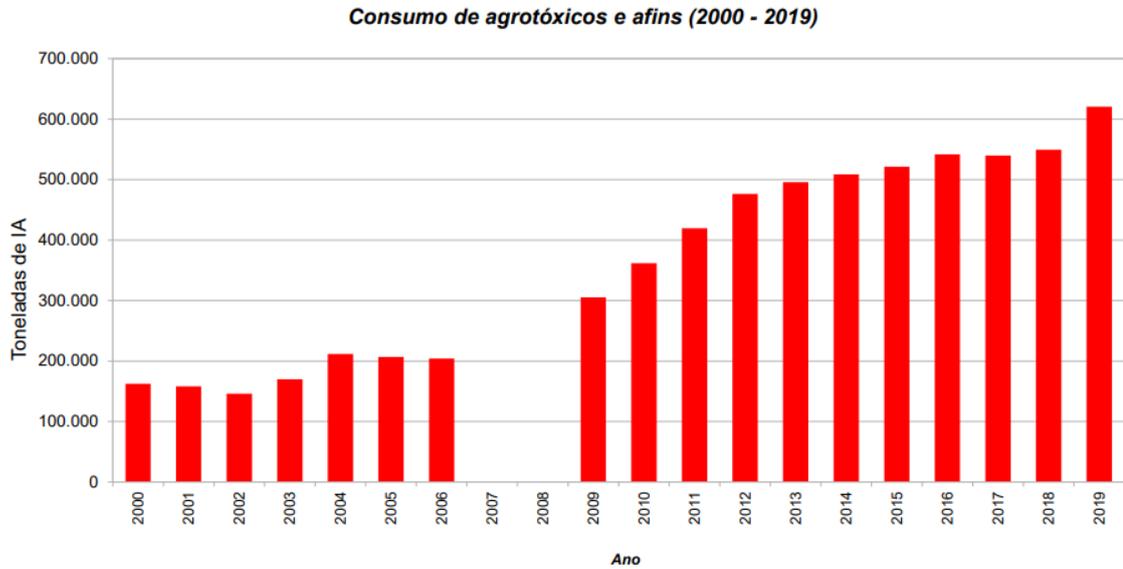
2.4 AGROTÓXICOS NO BRASIL

A fiscalização sobre agrotóxicos em geral no território nacional, é coordenada pela Coordenação geral e agrotóxicos e afins – CGAA-MAPA, a cada ano, são definidas metas conforme o plano plurianual - PPA, que se responsabilizam por fiscalizar os empreendimentos que realizam a produção/importação/exportação, pelos produtos, pela coleta de amostras e pelas estações credenciadas de pesquisa (BRASIL, 1989).

O Brasil é um dos países que mais utiliza agrotóxicos em todo o mundo, apenas no território brasileiro, anualmente, são consumidas mais de 500 mil toneladas, o que acarreta em um consumo per capita de 7L de agrotóxicos por ano. Esse elevado consumo, faz com que se acarrete uma grande preocupação referente a saúde humana e saúde ambiental (Panis *et al.*, 2022).

Na Figura 3, podemos observar o consumo de agrotóxico no ano de 2000 até o ano de 2019, onde o consumo dos químicos se intensificou com o passar dos anos, tendo maior consumo no período observado no ano de 2019.

Figura 3 – Consumo de agrotóxicos no Brasil entre os anos de 2000 e 2019.



Fonte: IBAMA, (2020).

Os agrotóxicos são classificados conforme suas características, podem se subdividir em inseticidas, fungicidas, herbicidas, raticidas, acaricidas, desfolhantes, entre outros. O agrotóxico mais comercializado no Brasil no período de 2009-2020 foi o glifosato, com cerca de 2.15 milhões de toneladas comercializadas, já o segundo mais comercializado foi o 2,4D, com cerca de 0.48 milhões, quase 4.5 vezes menos comercializado que o primeiro, como pode ser observado no Quadro 1. Os estados que mais comercializaram agrotóxicos, foram o estado do Mato Grosso, com cerca de 1.06 milhões de toneladas, seguido pelo estado de São Paulo, com 0.96 milhões de toneladas comercializadas. Foi possível observar que a comercialização de agrotóxicos dobrou em 10 anos, passando de 306.79 mil toneladas em 2009 para 686.35 toneladas em 2020 (IBAMA, 2021).

Quadro 1 – Ingredientes dos agrotóxicos mais consumidos no Brasil no período de 2009-2020

Nome	Classificação Toxicológica	Grupo
Glifosato	Classe IV	Herbicida
2,4D	Classe I	Herbicida
Óleo Mineral	Classe III e Classe IV	Inseticida
Mancozebe	Classe III	Fungicida
Atrazina	Classe III	Herbicida

Acefato	Classe III	Inseticida
Enxofre	Classe IV	Inseticida
Dicloreto de paraquate	Classe II	Herbicida

Fonte: Elaborado pelo autor (2022), baseado em IBAMA (2021).

2.5 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL APLICÁVEL ÀS ÁGUAS SUPERFICIAIS BRASILEIRAS

No Brasil, a lei que aborda as normas sobre agrotóxicos é a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, ela dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização dos agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências (BRASIL, 1989).

A Lei nº 9.433/1997, institui a Política Nacional dos Recursos Hídricos, e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, se baseia em alguns fundamentos, tais como o de que a água é um recurso natural limitado, dotado de valor econômico e tem como objetivos, assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões e qualidade adequados aos respectivos usos, além de incentivar e promover a captação, a preservação e o aproveitamento de águas pluviais, e constitui como infração as normas de recursos hídricos superficiais e subterrâneos derivar ou utilizar recursos hídricos para qualquer finalidade, sem a respectiva outorga de direito de uso (BRASIL, 1997).

As resoluções CONAMA nº 357/2005 e nº 430/2011 estabelecem condições e padrões de lançamentos efluentes em corpos hídricos. O órgão CONAMA quantifica os valores máximos permitidos de padrões químicos, físicos e microbiológicos em corpos hídricos, apresentados na Tabela 1.

A resolução CONSEMA nº 355/2017 Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

Quadro 2 - Valores máximos permitidos de agrotóxicos em águas superficiais, seguindo resolução CONAMA nº 357/2005.

Agrotóxico	VMP conforme resolução CONAMA n° 357/2005	Agrotóxico	VMP conforme resolução CONAMA n° 357/2005
Acrilamida	0,5 µg ^{L-1}	Endrin*	0,004 µg ^{L-1}
Alacloro	20 µg ^{L-1}	Estireno	0,02 µg ^{L-1}
Aldrin*+Dieldrin	0,005 µg ^{L-1}	Etilbenzeno	90,0 µg ^{L-1}
Atrazina	2,0 µg ^{L-1}	Glifosato	65 µg ^{L-1}
Bendizina	0,001 µg ^{L-1}	Gution	0,005 µg ^{L-1}
Benzeno	0,005 mg ^{L-1}	Hexaclorobenzeno	0,0065 µg ^{L-1}
Benzidina	0,0002 µg ^{L-1}	Indenol (1,2,3- cd)pireno	0,05 µg ^{L-1}
Benzo(a)antraceno	0,05 µg ^{L-1}	Lindano*(gama HCH)	0,02 µg ^{L-1}
Benzo(a)pireno	0,05 µg ^{L-1}	Malationa	0,1 µg ^{L-1}
Benzo(b)fluoranteno	0,05 µg ^{L-1}	Metolacloro	10 µg ^{L-1}
Benzo(k)fluoranteno	0,05 µg ^{L-1}	Metoxicloro	0,03µg ^{L-1}
Carbaril	0,02 µg ^{L-1}	Parationa*	0,04 µg ^{L-1}
Clordano	0,04 µg ^{L-1}	PCBs – bifenilas policloradas	0,001 µg ^{L-1}
2-clorofenol	0,1 µg ^{L-1}	Pentaclorofenol	0,009 mg ^{L-1}
Criseno	0,05 µg ^{L-1}	Simazina	2,0 µg ^{L-1}
2,4 D	4,0 µg ^{L-1}	2,4,5-T	2,0 µg ^{L-1}
Demeton	0,1 µg ^{L-1}	Tetracloroeto de carbono	0,002 µg ^{L-1}
Dibenzo(a,h)antraceno	0,05 µg ^{L-1}	Tetracloroetano	0,01 µg ^{L-1}
1,2-dicloroetano	0,01 mg ^{L-1}	Tolueno	2,0 µg ^{L-1}
1,1-dicloroetano	0,003 mg ^{L-1}	Toxafeno	0,01 µg ^{L-1}
2,4-diclorofenol	0,3 µg ^{L-1}	2,4,5-TP	10,0 µg ^{L-1}
Diclorometano	0,02 µg ^{L-1}	2,4,6-triclorofenol	0,01 mg ^{L-1}
DDT* (p,p ^c -DDD + p,p ^c ,-DDE + p,p ^c -DDD)	0,02 µg ^{L-1}	Heptacloro epóxido + heptacloro	0,01 µg ^{L-1}
3,3-diclorobenzidina	0,028 µg ^{L-1}	Tricloroetano	0,03 mg ^{L-1}
Dodecacloro pentaciclodecano	0,001 µg ^{L-1}	Trifluralina	0,2 µg ^{L-1}
Endossulfan (Sulfato)	0,056 µg ^{L-1}	Xileno	300 µg ^{L-1}

Fonte: Elaborado pelo autor (2022), adaptado de CONAMA, 2005.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse tópico foram expostos os materiais e métodos utilizados para realizar a quantificação de resíduos de agrotóxicos na água superficiais das Bacias do rio Comandai e do rio Piratini, onde foram realizadas atividades em campo (*in situ*) e em laboratório (*ex situ*), onde para as análises laboratoriais foi utilizado o laboratório de Química Instrumental, sala 107, situado na Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), *campus* Cerro Largo/RS.

3.1 TIPO DE ESTUDO

Esse estudo pode ser descrito como um estudo exploratório, tendo como principal objetivo investigar um fenômeno, buscando entender com uma melhor compreensão e precisão tal fenômeno (PIOVESAN; TEMPORINI, 1995).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

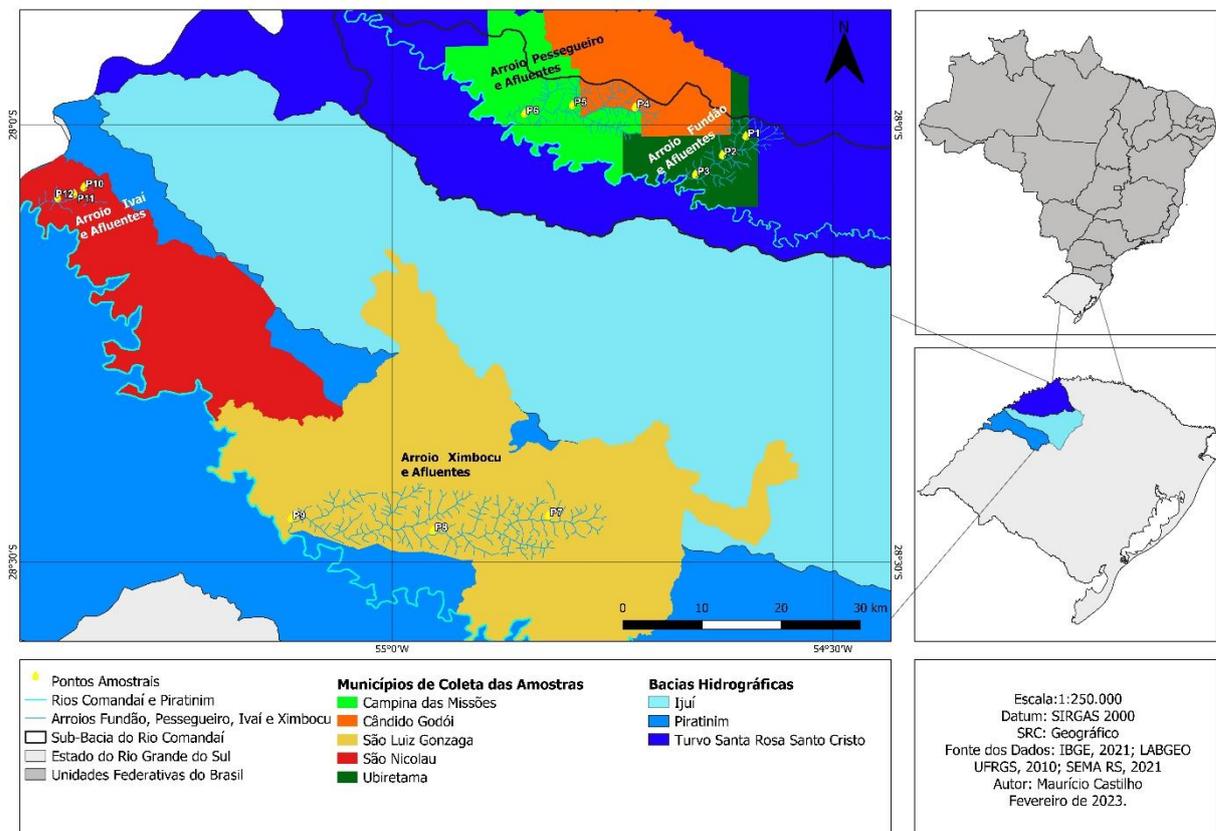
Esse trabalho foi realizado nos municípios de Campina das Missões, Cândido Godói, São Luiz Gonzaga São Nicolau e Ubiretama, localizados na região das Missões, no estado do Rio Grande do Sul. Nessa região, o tipo de solo predominante são os Latossolos e os Neossolos. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Ciência (IBGE), em Campina das Missões, a população estimada no ano de 2021 foi de 5.325 habitantes, o município possui uma área territorial de 224, 801 km² e densidade demográfica de 27,09 hab/km², conforme o censo de 2010. Cândido Godói possui uma população estimada de 6.106 habitantes no ano de 2021, com uma área territorial de 247,047 km² e com densidade populacional de 26,54 hab/km², conforme censo de 2010. São Luiz Gonzaga possui uma população estimada de aproximadamente 33.124 habitantes no ano de 2021 e uma área territorial de 1.295,522 km², contando com uma densidade demográfica de 26,67 hab/km² conforme o censo de 2010. Já São Nicolau, possui uma população estimada de 5,153 habitantes no ano de 2021 e uma área territorial de 485,588 km², com densidade demográfica de 11,80 hab/km² conforme censo de 2010. Ubiretama, conta com população estimada no ano de 2021 foi de 1.952 habitantes, o município possui uma área

territorial 125,876 km² e densidade demográfica de 18,12 hab/km² conforme o censo de 2010 (IBGE, 2010).

3.3 PONTOS DE AMOSTRAGEM

As coletas se procederam em cinco municípios da região das Missões (Figura 4), Campina das Missões, Cândido Godói, São Luiz Gonzaga, São Nicolau e Ubiretama.

Figura 4 – Pontos de Coleta



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Foram selecionados 12 pontos para coleta de amostra na estação da primavera do ano de 2021 e 2022 (Figura 2), nos meses de outubro de 2021 e novembro de 2022, as coletas se procederam no arroio Fundão e no arroio Pessegueiro, situados na bacia do Comandaí, e no arroio Ximbocu e arroio Ivaí, situados na bacia do Piratinim. Em cada arroio, realizou-se 3 coletas, na nascente, no intermediário e na foz. Nas proximidades dos locais de coleta, foi observado a presença de vegetação e proximidade a zona rural.

Os pontos foram denominados pontos 1, 2 e 3 para amostragem no arroio Fundão, pontos 4, 5 e 6 para amostragens realizadas no arroio Pessegueiro, pontos 7, 8 e 9 para amostragens no arroio Ximbocu, e pontos 10, 11 e 12 para amostragem no arroio Ivaí, além disso, foram classificados conforme nascente, ponto intermediário e foz.

Tabela 1 – Descrição e Localização das amostragens

Amostra	Descrição	Coordenada Geográfica
P1	Amostra da nascente do Arroio Fundão	28°1'5.92"S 54°35'56.0"O
P2	Amostra do ponto intermediário do Arroio Fundão	28°2'22.57"S 54°37'32.32"O
P3	Amostra da foz do Arroio Fundão	28°3'43.31"S 54°39'22.20"O
P4	Amostra da nascente do Arroio Pessegueiro	27°59'6.20"S 54°43'28.09"O
P5	Amostra do ponto intermediário do Arroio Pessegueiro	27°58'58.20"S 54°47'44.75"O
P6	Amostra da foz do Arroio Pessegueiro	27°59'32.82"S 54°51'0.19"O
P7	Amostra da nascente do Arroio Ximbocu	28°27'07.57"S 54°49'22.89"O
P8	Amostra do Ponto intermediário do Arroio Ximbocu	28°28'08.42"S 54°57'12.66"O
P9	Amostra da Foz do Arroio Ximbocu	28°27'19.42"S 55°06'53.49"O
P10	Amostra da Nascente do Arroio Ivaí	28°04'34.74"S 55°20'59.49"O
P11	Amostra do ponto intermediário do Arroio Ivaí	28°05'03.08"S 55°21'37.35"O
P12	Amostra da foz do Arroio Ivaí	28°05'19.72"S 55°22'45.23"O

FONTE: Elaborado pelo autor (2023).

3.4 MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICO EM ÁGUA

Nesse tópico, foram descritos os procedimentos laboratoriais realizados para a detecção e quantificação de agrotóxicos em águas.

3.4.1 Preparo das amostras

A técnica da Extração em Fase Sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*) foi utilizada para o preparo das amostras, onde foi realizada a extração e pré concentração das amostras, já para determinação de resíduos de agrotóxicos nas amostras coletadas foi utilizado o equipamento HPLC-MS, modelo LC-MS-2020 da marca Shimadzu®.

Para o preparo das amostras, primeiramente, cerca de 250 mL de água foi filtrada com membrana de acetato de celulose de 0,45 µm, a água foi acidificada a pH 3 com ácido fosfórico e logo a seguir realizou-se a eSPE, essa, é uma técnica utilizada para pré-concentrar analitos que possuem uma concentração muito baixa na amostra, e assim, esses podem ser detectados por meio de cromatografia (JARDIM *et al.*, 2010). A SPE além de ser uma técnica muito utilizada para extrair solutos de amostras (AGUIAR JUNIOR *et al.*, 2018), ela permite também eliminar co-extrativos da amostra, obtendo assim maior seletividade no método analítico.

Para realização das etapas da SPE, as amostras foram transferidas para balões volumétricos aferidos em 250 mL após a etapa anterior de filtração por membrana e acidificação

Antes de percolar as amostras pelos cartuchos de C18 (500 mg de C18e-c com capacidade de 3 mL), ocorre a etapa de condicionamento e ativação do sorvente, passando 2 mL de metanol e 2 mL de água ultrapura acidificada a pH 3. Essa etapa é realizada para a amostra interagir com o adsorvente, permitindo a adsorção dos compostos de interesse no cartucho. Logo após com os cartuchos já acoplados no sistema SPE vacuum Manifold, uma mangueira de politetrafluoretileno (PTFE), foi conectada entre o balão volumétrico, que contém a amostra, e os cartuchos C18e-c, para aspirar a amostra. O registro foi aberto para o início da extração, as amostras percolaram nos cartuchos com uma vazão de aproximadamente 10 mL min⁻¹, e foi controlada por uma bomba à vácuo, para ocorrer uma correta absorção dos compostos de interesse. A extração levou cerca de 30 minutos para cada amostra, onde posteriormente, após toda a percolação das amostras, os cartuchos foram retirados, envoltos de

papel alumínio, etiquetados e acondicionados em ambiente refrigerado até o momento da eluição.

Por fim, realizou-se a eluição dos analitos que foram absorvidos nos cartuchos, foi preparado um sistema Manifold, que possui agulhas especiais encaixadas no segmento interno, na direção dos tubos de ensaio volumétrico 55 para a coleta de amostras. Foram adicionadas duas alíquotas de 1 mL de metanol por cartucho, para eluir os resíduos de agrotóxicos, onde obteve-se 2 mL de eluato, esses, foram armazenados em *vials* de vidro (frascos), específicos para o HPLC-MS realizar a leitura.

3.4.2 Condições do sistema HPCL-MS e análise cromatográficas

Foram realizados procedimentos para identificar e quantificar agrotóxicos nas amostras coletadas, para tais procedimentos, se fez o uso do Laboratório de Análises Químicas, laboratório 107, do bloco 3 da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, *campus* Cerro Largo – RS.

O HPCL-MS, teve as condições para detecção e separação cromatográfica aprimoradas, se baseando em uma metodologia desenvolvida pelo Laboratório de Química Instrumental da UFFS, objetivando obter uma melhor detectabilidade em cada composto analisado. Foram utilizados alguns parâmetros, para as determinações, utilizou-se o Cromatógrafo Líquido Shimadzu LC-MS 2020, que possui uma fonte de Ionização por Electrosprav (ESI), um analisador de massa do tipo quádruplo e um sistema de aquisição de dados LabSolutions®.

Já a separação cromatográfica, foi realizada em uma coluna analítica InfiniyLab Poroshell 120 EC-C18 3 x 50mm, 2.7 µm (Agilent ®). Estabilizou-se em 30 °C o forno da coluna, e a fase móvel foi composta por água ultrapura (A) e metanol (B), ambos foram acidificados com ácido fórmico grau HPLC a 0,1% e formiato de amônio de 5 mmol L⁻¹, com eluição gradiente conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 - Gradiente de eluição da fase móvel

Tempo de análise (min)	%A	%B
0,01	90	10
0,25	90	10
2	52	48
8	0	100
9	0	100

11	90	10
13	Parada	

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

3.4.3 Validação do Método para análise de agrotóxicos nas amostras

A validação do método utilizada para as análises de agrotóxicos, baseou-se na metodologia desenvolvida no Laboratório de Química Instrumental, situado na Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Cerro Largo, objetivando manter e garantir as exigências das aplicações analíticas. Desta forma, o método citado anteriormente, foi validado seguindo as normas do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2020), para analisar alguns parâmetros, tais como: seletividade; linearidade/faixa e trabalho/faixa; precisão; exatidão; limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse tópico, será abordado a detecção de agrotóxicos em água superficial das bacias hidrográficas dos rios Piratinim e Comandaí.

4.1 DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS SUPERFÍCIAS

Na Tabela 3 e 4 estão apresentados os resultados das análises dos 25 multiresíduos de agrotóxicos em águas superficiais referente a primavera de 2021 e de 2022.

Dentre os compostos analisados e apresentados nas referidas Tabelas, alguns compostos foram detectados abaixo do LQm, onde esse limite, é o mínimo alcançado na validação do método.

Na primavera de 2021 (Tabela 3), os compostos subsequentes foram detectados abaixo do LQm: em um ponto de coleta, foi detectado o clomazona (P12), a simazina em sete pontos (P3, P5, P7, P8, P9, P11, P12), penoxsulam em um ponto (P9), pirazossulfurom em um ponto (P1), 2,4D em 3 pontos (P4, P6, P8), metsulfurom em um ponto (P6) e imidacloprida em um ponto (P1). Na estação da primavera de 2021 (Tabela 3), um composto foi detectado acima do Limite de Quantificação do Método (LQm), o metsulfurom, em um ponto (P3), com concentração de 0,40 µg/L, cerca de 4 vezes mais que o valor do LQm, que é de 0,10 µg/L para o composto metsulfurom.

O 2,4D detectados abaixo do LQm, está de acordo com a resolução CONAMA N°.357/2005 para classe III, cujo valor máximo permitido é de 30,0 µg/L, respectivamente, além disso, os outros compostos detectados nas coletas da primavera de 2021, não possuem valor máximo permitido, conforme resolução CONAMA N°.357/2005.

Os agrotóxicos detectados abaixo do LQm são utilizados para o combate de ervas-daninhas nas culturas de soja, milho, feijão, cana-de-açúcar, trigo, entre outras culturas, o período de cultivo e plantação dessas culturas, coincide com a época mais chuvosa da região, onde, conforme médias históricas de 30 anos, no mês de outubro, nas cidades de Campina das Missões, Cândido Godói, São Luiz Gonzaga, São Nicolau e Ubiretama, podem chegar a 213 mm, 213 mm, 206 mm, 191 mm e 213 mm, respectivamente, facilitando o escoamento superficial dos agrotóxicos, devido suas características químicas (CLIMATEMPO, 2023).

Dentro os agrotóxicos detectados nas coletas e análises referentes a primavera de 2021, foi identificado o incorreto uso do penoxsulam, pois esse, é indicado apenas para controle de

inços na cultura do arroz, e não há cultivo intenso de arroz na região de coleta das amostras, tal agrotóxico, já foi detectado em outros trabalhos na região das missões, como de Welter (2018), que analisou água subterrânea no interior de Cerro Largo (CABRERA; COSTA; PRIMEL, 2008; WELTER, 2018).

O metsulfurom, detectado e quantificado acima do LQm, é utilizado comumente em culturas como trigo, que tem seu plantio entre março e junho, e colheita na estação da primavera, que se inicia no final de setembro, além disso, o metsulfurom possui meia vida que varia de 30 a 120 dias, (DE SOUZA VALENTINI *et al.*, 2018). Seu uso em excesso, pode causar problemas ambientais, dentre eles, contaminação dos solos e dos recursos hídricos superficiais, assim, pode-se relacionar a época de cultivo do trigo e a meia vida do composto químico, com a detecção do metsulfurom no corpo hídrico.

Na estação da primavera de 2022 (Tabela 4), a atrazina, foi identificada abaixo do LQm em três pontos (P5, P8, P9), o imazapique em dois pontos (P4, P5), o profenófos em dois pontos (P11, P12), a trifloxistrobina em um ponto (P8), e 2,4D em três pontos (P7, P9, P11).

Três compostos foram detectados acima do LQm, a atrazina, em cinco pontos (P1, P2, P3, P4, P6), com concentrações de 0,06 µg/L, 0,02 µg/L, 0,02 µg/L e 0,04 µg/L respectivamente, concentrações acima do LQm, que é de 0,01 µg/L, a simazina, em quatro pontos (P3, P4, P5, P6), com concentrações de 0,05 µg L⁻¹, 0,08 µg/L, 0,05 µg/L e 0,05 µg/L, respectivamente, sendo maiores que o LQm, que é de 0,02 µg/L. O profenófos foi detectado em três pontos (P1, P2, P3), com concentrações de 0,69 µg/L, 0,22 µg/L, 0,21 µg/L, respectivamente, que são maiores que a concentração do LQm de 0,20 µg/L.

O 2,4D, detectado abaixo do LQm em três (P7, P9, P11), está com a resolução CONAMA N°.357/2005 para classe III, cujo valor máximo permitido é de 30,0 µg/L, respectivamente, além disso, os outros compostos detectados nas coletas da primavera de 2022, não possuem valor máximo permitido, conforme resolução CONAMA N°.357/2005.

Todos os agrotóxicos detectados abaixo do LQm são utilizados para o combate de ervas-daninhas nas culturas, o período de cultivo e aplicação, coincide com a época mais chuvosa do ano, facilitando o escoamento superficial dos químicos.

A Presença dos agrotóxicos detectados e quantificados nesse trabalho, pode ser observada em outros trabalhos realizados na mesma região de estudo, na mesma estação do presente trabalho, e alguns na estação do verão, como o de Morelato (2022), que realizou um estudo na bacia hidrográfica do rio Ijuí, nas cidades de Roque Gonzales, Salvador das Missões, Cerro Largo, Santo Ângelo, Vitória das Missões, Catuípe e Coronel Barros e Kerkhoff (2020), que realizou um estudo na bacia hidrográfica do rio Ijuí, na cidade de Cerro Largo, ambos

situados na região das missões. Dentre os agrotóxicos detectados no trabalho de Morelato (2022), podemos citar a simazina, o metsulfurom, o imazapique, o profenófos e a trifloxistrobina, todos detectados abaixo do LQm, além disso, alguns compostos, foram detectados abaixo do LQm na estação do verão, tais como penoxsulam, pirazossulfurom, metsulfurom e profenófos. Já nos agrotóxicos detectados no trabalho de Kerkhoff (2020), pode-se citar a atrazina, que foi detectada acima do LQm e também foi quantificada, dentre o restante dos compostos detectados em ambos os trabalhos, Kerkhoff, detectou na estação do verão, abaixo do LQm, compostos como simazina, pirazossulfurom, atrazina, imazapique, profenófos e trifloxistrobina (MORELATO, 2022; KHERKHOFF, 2020).

Além da presença dos agrotóxicos detectados nesse trabalho e em outros estudos em águas superficiais, alguns trabalhos também detectaram os mesmos agrotóxicos em águas subterrânea, dentre eles, pode-se citar o de Oliveira (2022), que detectou e quantificou a presença de atrazina, e detectou acima do LQm, o profenófos e o tiametoxan.

Na primavera de 2021, nos pontos de coleta localizados nas nascentes, foi observado a presença abaixo do LQm para simazina em um ponto (P7), pirazossulfurom em um ponto (P1), 2,4D em um ponto (P4) e imidacloprida em um ponto (P1), nos pontos de coleta realizados nos pontos intermediários, foi detectado abaixo do LQm a simazina em três pontos (P5, P8, P10) e o 2,4D em um ponto (P8), e para as fozes, abaixo do LQm, foi detectado simazina em três pontos (P3, P9, P12), penoxsulam em um ponto (P9), 2,4D em um ponto (P6), e o metsulfurom em um ponto (P6), já em um ponto, no (P3), o composto metsulfurom foi detectado acima do LQm e quantificado.

Na primavera de 2022, nos pontos de coleta localizados nas nascentes, foi observada a presença abaixo do LQm de imazapique em um ponto (P4), e 2,4D em um ponto (P7), nos pontos de coleta localizados nos pontos intermediários, abaixo do LQm, foi detectado a atrazina em dois pontos (P5, P8), o imazapique em um ponto (P5), profenófos em um ponto (P11), trifloxistrobina em um ponto (P8), e o 2,4D em um ponto (P11), já nos pontos de coletas realizados nas fozes, abaixo do LQm, foi detectada atrazina em um ponto (P9), profenófos em um ponto (P12), e 2,4D em um ponto (P9), nas nascentes, foram quantificados e detectados acima do LQm alguns compostos, entre eles, a atrazina, em dois pontos (P1, P4), a simazina, em um ponto (P4) e profenófos em um ponto (P1), nos pontos de coleta realizados nos pontos, intermediário, foi quantificado e detectado acima do LQm, a atrazina em um ponto (P2), a simazina em um ponto (P5) e o profenófos em um ponto (P2), já nas fozes, foi detectado acima do LQm, a atrazina em dois pontos (P3, P6), a simazina em dois pontos (P3, P6) e profenófos em um ponto (P3).

Dessa forma, observou-se uma menor contaminação nas coletas realizadas no ano de 2021 nas nascentes e posteriormente nos pontos intermediários, que possui 4 pontos com agrotóxicos detectados, e por fim, as fozes, que apresentaram maior contaminação por agrotóxicos. Nesses locais, ocorreram 7 pontos abaixo do LQm, e um ponto acima do LQm. Já no ano de 2022, foi possível detectar um número maior de pontos contaminados, porém, as nascentes possuíram uma menor contaminação, seguido das fozes, e do ponto intermediário, que foi o ponto mais contaminado.

Conforme dados de Anjos; Montagner (2019), a contaminação em pontos intermediários e fozes, se dá pelo despejo de efluentes ou o contato de agrotóxicos com o corpo hídrico ao longo do trajeto, o autor relaciona a presença de contaminação nesses pontos, pois ao longo do trajeto do rio, situam-se áreas agrícolas e centros urbanos, corroborando com os dados encontrados no presente trabalho.

Tabela 3 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Água Superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Piratinim e do Rio Comandaí em 12 pontos de coletas na estação da primavera em 2021

Concentração em µg/L														
Agrotóxicos	Comandaí Fundão			Comandaí Pessegueiro			Piratinim Ximbocu			Piratinim Ivaí			LQm	CONAMA Nº.357/2005
	P1 (N)	P2 (I)	P3 (F)	P4 (N)	P5 (I)	P6 (F)	P7 (N)	P8 (I)	P9 (F)	P10 (N)	P11 (I)	P12 (F)		
Bentazona	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Atrazina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	
Azoxistrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Ciproconazol	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	0,10	
Clomazona	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQm	0,04	
Epoxiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Imazetapir	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	
Fipronil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	
Malationa	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	0,1 µg/L
Pirimicarbe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08	
Propiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Simazina	ND	ND	<LQm	ND	<LQm	ND	<LQm	<LQm	<LQm	ND	<LQm	<LQm	0,04	100,0 µg/L

(continua)

Tabela 3 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Água Superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Piratinim e do Rio Comandaí em 12 pontos de coletas na estação da primavera em 2021

(Continuação)

Concentração em µg/L														
Agrotóxicos	Comandaí Fundão			Comandaí Pessegueiro			Piratinim Ximbocu			Piratinim Ivaí			LQm	CONAMA N.º.357/2005
	P1 (N)	P2 (I)	P3 (F)	P4 (N)	P5 (I)	P6 (F)	P7 (N)	P8 (I)	P9 (F)	P10 (N)	P11 (I)	P12 (F)		
Imazapique	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	
Carbofurano	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Tebuconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,10	
Piraclostrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	
Penoxsulam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQm	ND	ND	ND	0,04	
Pirazosulfurom	<LQm	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Profenófos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	
Tiametoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	
Trifloxistrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	
2,4D	ND	ND	ND	<LQm	ND	<LQm	ND	<LQm	ND	ND	ND	ND	1,00	30,0 µg/L
Metsulfurom	ND	ND	0,4	ND	ND	<LQm	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,10	
Imidacloprina	<LQm	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		

Fonte: Elaborado pelo autor (2022). Nota: Pontos de Coleta: P1; P2; P3; P4; P5; P6; P7; P8; P9; P10; P11; P12; N: Nascente; I: Intermediário; F: Foz; <LQm: Inferior ao limite de quantificação do método; Resolução CONAMA N.º357/2005; LQm: Limite de quantificação do método.

Tabela 4 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Água Superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Piratinim e do Rio Comandaí em 12 pontos de coletas na estação da primavera em 2022

Concentração em µg/L														
Agrotóxicos	Comandaí Fundão			Comandaí Pessegueiro			Piratinim Ximbocu			Piratinim Ivaí			LQm	CONAMA Nº.357/2005
	P1 (N)	P2 (I)	P3 (F)	P4 (N)	P5 (I)	P6 (F)	P7 (N)	P8 (I)	P9 (F)	P10 (N)	P11 (I)	P12 (F)		
Bentazona	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Atrazina	0,06	0,02	0,02	0,02	<LQm	0,04	ND	<LQm	<LQm	ND	ND	ND	0,01	
Azoxistrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Ciproconazol	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	0,10	
Clomazona	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Epoxiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Imazetapir	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Malationa	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	0,1 µg/L
Pirimicarbe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08	
Propiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Simazina	ND	ND	0,05	0,08	0,05	0,05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	100,0 µg/L

(Continua)

Tabela 4 – Quantificação de agrotóxicos nas amostras de Água Superficial da Bacia Hidrográfica do Rio Piratinim e do Rio Comandaí em 12 pontos de coletas na estação da primavera em 2022

(Continuação)

Concentração em µg/L														
Agrotóxicos	Comandaí Fundão			Comandaí Pessegueiro			Piratinim Ximbocu			Piratinim Ivaí			LQm	CONAMA N°.357/2005
	P1 (N)	P2 (I)	P3 (F)	P4 (N)	P5 (I)	P6 (F)	P7 (N)	P8 (I)	P9 (F)	P10 (N)	P11 (I)	P12 (F)		
Imazapique	ND	ND	ND	<LQm	<LQm	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	
Carbofurano	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	
Tebuconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,10	
Piraclostrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	
Penoxsulam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Pirazosulfurom	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	
Profenófos	0,69	0,22	0,21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQm	<LQm	0,20	
Tiametoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	
Trifloxistrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQm	ND	ND	ND	ND	0,20	
2,4D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQm	ND	<LQm	ND	<LQm	ND	1,00	30,0 µg/L
Metsulfurom	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,10	
Imidacloprina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		

Fonte: Elaborado pelo autor (2022). Nota: Pontos de Coleta: P1; P2; P3; P4; P5; P6; P7; P8; P9; P10; P11; P12; N: Nascente; I: Intermediário; F: Foz; <LQm: Inferior ao limite de quantificação do método; Resolução CONAMA N°357/2005; LQm: Limite de quantificação do método.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dos 25 agrotóxicos analisados, no ano de 2021, 7 foram detectados abaixo do LQm, e 1 foi detectado acima do LQm, já no ano de 2022, 5 foram identificados abaixo do LQm, e 3 foram detectados acima do LQm. Dentre os compostos detectados abaixo e acima do LQm, podemos relacionar a época de uso dos agrotóxicos, coincidindo com a época de maior precipitação pluviométrica na região.

Através das análises realizadas nas águas superficiais das bacias dos rios comandaí e piratinim, foi possível realizar uma comparação e conferir, se as concentrações dos pontos de coleta estavam de acordo com os valores máximos permitidos, conforme resolução CONAMA N°. 357/2005, em relação aos compostos legislado. Os demais também apresentaram pouca concentração ou foram detectados abaixo do LQm. Assim pode se inferir que em relação a contaminação pelos agrotóxicos monitorados, as águas analisadas não apresentam elevada contaminação.

Acerca dessas informações, sugere-se que continue o monitoramento da presença de agrotóxicos nos pontos de análise, e se possível expandir para monitoramento de outros agrotóxicos. Dessa forma, será possível identificar se o uso dos agrotóxicos está sendo inadequado e se há alteração nas características dos recursos hídricos. Recurso esse que deve ser preservado, especialmente no que diz respeito a nascentes dos rios.

REFERÊNCIAS

AGUIAR JÚNIOR, C. A. S et al. Extração em fase sólida de resíduos de agrotóxicos de água superficial, empregando um sorvente de menor retenção. **Química Nova**, v. 41, p. 641-647, 2018.

Atlas Esgotos: despoluição de bacias hidrográficas. Brasília: ANA, 2017a. Disponível em: http://biblioteca.ana.gov.br/index.asp?codigo_sophia=72208. Acesso em: 22/07/2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Art. 9º, da Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. **Diário Oficial da União, Brasília**, 11/07/1989.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre pesquisa, experimentação, produção, embalagem e rotulagem, transporte, armazenamento, comercialização, propaganda comercial, utilização, importação, exportação, destino final dos resíduos e embalagens, registro, classificação, controle, inspeção e fiscalização de agrotóxicos, componentes e afins. **Diário Oficial da União, Brasília**, 11/07/1989.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. **Diário Oficial da União, Brasília**, 08/02/1997.

CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, 2008.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Secretária de Infraestrutura e Meio Ambiente. Conheça os diferentes tipos de água. infraestruturameioambiente.sp.gov.br. 2017. Disponível em: <<https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/2017/03/conheca-os-diferentes-tipos-de-agua>>. Acesso em: 03/07/2022.

CLIMATEMPO . Climatologia e histórico de previsão do tempo em Campina das Missões – RS. Disponível em: <https://www.climatempo.com.br/climatologia/2945/campinadasmissoes-rs>. Acesso em: 15/02/2023.

CLIMATEMPO . Climatologia e histórico de previsão do tempo em Cândido Godói – RS. Disponível em: <https://www.climatempo.com.br/climatologia/2964/candidogodoi-rs>. Acesso em: 15/02/2023.

CLIMATEMPO . Climatologia e histórico de previsão do tempo em São Nicolau – RS. Disponível em: <<https://www.climatempo.com.br/climatologia/3014/saonicolau-rs>>. Acesso em: 15/02/2023.

CLIMATEMPO . Climatologia e histórico de previsão do tempo em São Luiz Gonzaga – RS. Disponível em: <https://www.climatempo.com.br/climatologia/3014/saoluizgonzaga-rs>. Acesso em: 15/02/2023.

CLIMATEMPO . Climatologia e histórico de previsão do tempo em Ubiretama – RS. Disponível em: <https://www.climatempo.com.br/climatologia/3014/ubiretama-rs>. Acesso em: 15/02/2023.

CONAMA. Conselho nacional do meio ambiente. Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2018/01/RESOLU%C3%87%C3%83O-No-430-DE-13-DE-MAIO-DE-2011.pdf>. Acesso em: 10/02/2023.

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: 10/02/2023.

Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil 2017: Relatório Pleno. Brasília: ANA, 2017b. Disponível em: http://www.snirh.gov.br/portal/snirh/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/conj2017_rel-1.pdf. Acesso em: 11/08/2022.

CONSEMA. Conselho estadual do meio ambiente. Resolução CONSEMA n° 355/2018. Disponível em: <https://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201707/19110149-355-2017-criterios-e-padros-de-emissao-de-efluentes-liquididos.pdf>. Acesso em: 10/02/2023.

COSTA, A. F. S et al. Recursos hídricos. **Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas - UNIT - SERGIPE**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 67–73, 2012.

DA ROSA TAVARES, B.A.; LIPP-NISSINEN, K. H.. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUPERFICIAL NO INTERIOR DA ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DO BANHADO GRANDE. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 16, n. 3, 2022.

DE ALENCAR GUEDES, J. Poluição de rios em áreas urbanas. **Ateliê Geográfico**, v. 5, n. 2, p. 212-226, 2011.

DE OLIVEIRA RIBEIRO, L. A. et al. Uso de agrotóxicos no Brasil: Benefícios, Riscos e Alternativas. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v. 10, n. 2, 2022.

DE OLIVEIRA RIBEIRO, L. A. et al. Panorama sobre o uso de agrotóxicos no Brasil (2009-2019): Riscos, benefícios e alternativas. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v. 10, n. 2, 2022.

DE SOUZA VALENTINI, C. et al. Efeito do herbicida metsulfuron-metílico na germinação da cultura da soja. **Unoesc & Ciência-ACBS**, v. 9, n. 2, p. 153-158, 2018.

DE SOUZA, J.R et al. A importância da qualidade da água e os seus múltiplos usos: caso Rio Almada, sul da Bahia, Brasil. **REDE-Revista Eletrônica do Prodema**, v. 8, n. 1, 2014.

DE SOUZA, J. R. et al. A importância da qualidade da água e os seus múltiplos usos: caso Rio Almada, sul da Bahia, Brasil. **REDE-Revista Eletrônica do Prodema**, v. 8, n. 1, 2014.

DE SOUZA, J. S. A.. CONTAMINAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS URBANOS POR EFLUENTES DOMÉSTICOS E IMPACTOS À BIODIVERSIDADE. **Revista Multidisciplinar de Educação e Meio Ambiente**, v. 2, n. 2, p. 44-44, 2021.

EMPRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Diagnóstico Ambiental das Fontes Pontuais de Poluição das Águas nas Bacias Hidrográficas do Norte de Minas e do Submédio São Francisco. 2004. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPMA/5789/1/boletim_23.pdf> Acesso em: 02/08/2022.

FINKLER, N. R. et al. Qualidade da água superficial por meio de análise do componente principal. **Revista Ambiente & Água**, v. 10, p. 782-792, 2015.

FOSCHIERA, A. A. A produção agrícola no Brasil. **Revista Interface (Porto Nacional)**, n. 02, 2005.

FREITAS, A. B. ; GARIBOTTI, V. Caracterização das notificações de intoxicações exógenas por agrotóxicos no Rio Grande do Sul, 2011-2018. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, v. 29, 2020.

FREITAS, R. E.; MENDONÇA, M. A. A. de. Expansão Agrícola no Brasil e a Participação da Soja: 20 anos. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 54, p. 497-516, 2016.

GUNNINGHAM, N.; SINCLAIR, D. Policy instrument choice and diffuse source pollution. *Journal Environmental Law*, v.17, p.51-81, 2005.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Ministério do Meio Ambiente. Painéis de informações de agrotóxicos. IBAMA.GOV.BR. 2021. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 26/06/2022.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatório de Qualidade do Meio Ambiente**. 2020. Acesso em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/relatorios/2022/2022-06-03_RQMA_Brasil_2020.pdf>. Acesso em: 11/08/2022.

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. 2023.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **População de Campina das Missões**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/campina-das-missoes/panorama>>. Acesso em: 01/02/2023.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **População de Cândido Godói**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/candido-godoi/panorama>>. Acesso em: 01/02/2023.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **População de São Luiz Gonzaga**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/sao-luiz-gonzaga/panorama>>. Acesso em: 2/08/2022.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **População de São Nicolau**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/sao-nicolau/panorama>>. Acesso em: 2/08/2022.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **População de Ubiretama**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/ubiretama/panorama>> Acesso em: 2/08/2022.

INCA – INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. Ministério da Saúde. **Exposição no trabalho e no ambiente**. INCA.GOV.BR. 2019. Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxicos>>. Acesso em: 26/06/2022.

ISMAEL, L. L.; ROCHA, E. M. R. Estimativa de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos em área sucroalcooleira, Santa Rita/PB, Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 24, p. 4665-4676, 2019.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em fase sólida: fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

KERKHOFF, G. D. Avaliação integrada de qualidade da água e de multiresíduos de agrotóxicos do rio Ijuí no município de Cerro Largo/RS. 2020.

MARTINS, F. S.; ANTUNES, S. C. Qualidade ecológica de ecossistemas aquáticos. **Revista de Ciência Elementar**, v. 7, n. 2, 2019.

MATIAS, V. A; DA SILVA TAMANAHA, M. Monitoramento dos agrotóxicos quinclorac e carbofuran no Rio Camboriú, município de Camboriú, Santa Catarina. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 18, n. 1, p. 30-45, 2016.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e desenvolvimento rural sustentável**, v. 3, n. 4, p. 33-38, 2002.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Caderno da Região Hidrográfica do Rio Uruguai. Brasília - DF: MMA, 2006. Disponível em: . Acesso em: 15/07/2022.

MORELATO, Rafaela Roberta et al. INVESTIGAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO IJUÍ. **JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA**, v. 1, n. 12, 2022.

MORELATO, R. R.. Avaliação ambiental da água e sedimento na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí. 2022.

NOORI, R. et al., A critical review on the application on the National Sanitation Foundation Water Quality Index. *Environmental Pollution*, v. 244, p. 575-587, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.076>

OLIVEIRA, M. E. de. Análise de qualidade das águas de abastecimento público em zonas rurais e urbanas do município de Cerro Largo/RS. 2021.

PANIS, C. et al. Evidence on human exposure to pesticides and the occurrence of health hazards in the Brazilian population: a systematic review. *Frontiers in public health*, p. 2210, 2022.

PÉREZ-INDOVAL, R. et al. PWC-based evaluation of groundwater pesticide pollution in the Júcar River Basin. *Science of The Total Environment*, v. 847, p. 157386, 2022.

PIOVESAN, A; TEMPORINI, E. R. Pesquisa exploratória: procedimento metodológico para o estudo de fatores humanos no campo da saúde pública. *Revista de saúde pública*, v. 29, p. 318-325, 1995.

PORTO, M. F; SOARES, W. L. Modelo de desenvolvimento, agrotóxicos e saúde: um panorama da realidade agrícola brasileira e propostas para uma agenda de pesquisa inovadora. *Revista brasileira de Saúde ocupacional*, v. 37, p. 17-31, 2012.

RANI, L. et al. An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment. *Journal of Cleaner Production*, v. 283, p. 124657, 2021.

RIO GRANDE DO SUL. Secretário da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural. **Radiografia da Agropecuária Gaúcha 2020**. 2020. Disponível em: <<https://www.agricultura.rs.gov.br/upload/arquivos/202009/26185534-radiografia-da-agropecuaria-gaucha-2020-1.pdf>> Acesso em: 09/08/2022.

ROCHA, A. C. T.; DE FREITAS DUARTE, N. Avaliação do aproveitamento de águas pluviais através de uma análise sistemática da literatura. *ForScience*, v. 5, n. 2, 2017.

ROCHA, P. C; DOS SANTOS, A. A.. Análise hidrológica em bacias hidrográficas. *Mercator (Fortaleza)*, v. 17, 2018.

ROCHA, P. S. R. et al. Tecnologias para a Conscientização e Redução do Desperdício de Água e seu Uso de Forma Consciente: Uma Revisão Sistemática da Literatura. In: **Anais do V Congresso sobre Tecnologias na Educação**. SBC, 2020. p. 520-529.

RUSS, J. Water runoff and economic activity: the impact of water supply shocks on growth. *Journal of environmental economics and management*. V. 101, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jeem.2020.102322>

SERRA, L. S. et al. Revolução Verde: reflexões acerca da questão dos agrotóxicos. *Revista Científica do Centro de Estudos em Desenvolvimento Sustentável da UNDB*, v. 1, n. 4, p. 2-25, 2016.

SILVA, D. R. O. da et al. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. *Ciência Rural*, v. 39, p. 2383-2389, 2009

SILVA, M. d. S. et al. Efeito da associação do herbicida clomazone a nanoesferas de alginato/quitosana na sorção em solos. *Química Nova*, v. 35, p. 102-107, 2012.

SOARES, A. F. S. Uso de agrotóxicos, contaminação de mananciais e análise da legislação pertinente: um estudo na região de Manhuaçu-MG. 2011. 300 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2011.

SYAFRUDIN, M. et al. Pesticides in drinking water—a review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 2, p. 468, 2021.

TARGINO, A. P. D. M.. Revisão bibliográfica: tratamento de efluentes oriundos de oficinas automotivas. 2020.

TARGINO, A. P. D. M.. Revisão bibliográfica: tratamento de efluentes oriundos de oficinas automotivas. 2020.

TUCCI, C. EM; HESPANHOL, I.; CORDEIRO NETTO, Oscar de M. Gestão da água no Brasil. 2001.

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.

VIEIRA, M. G. et al. Avaliação da contaminação por agrotóxicos em mananciais de municípios da região sudoeste do Paraná. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 5, p. 1800-1812, 2017.

WELTER, T. P.. Determinação multirresíduos de agrotóxicos em águas de poços de captação utilizados para o consumo humano na zona rural de Cerro Largo (RS). 2018.

ZHANG, X. et al. Application of multivariate statistical techniques in the assessment of water quality in the Southwest New Territories and Kowloon, Hong Kong. **Environmental Monitoring and Assessment**, n. 173, p. 17-27, 2011.