

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AMBIENTE E TECNOLOGIAS
SUSTENTÁVEIS**

ALONSO MOSCON

**DESTINO DE AGROTÓXICOS ATRAVÉS DO CICLO HIDROLÓGICO NA SUB-
BACIA DO ARROIO ENCANTADO**

**CERRO LARGO
2024**

ALONSO MOSCON

**DESTINO DE AGROTÓXICOS ATRAVÉS DO CICLO HIDROLÓGICO NA SUB-
BACIA DO ARROIO ENCANTADO**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

Linha de Pesquisa: Qualidade Ambiental

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Liziara da Costa Cabrera
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a. Aline Raquel Müller
Tones

CERRO LARGO

2024

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Moscon, Alonso

Destino de agrotóxicos através do ciclo hidrológico na sub-bacia do Arroio Encantado / Alonso Moscon. -- 2024.

138 f.:il.

Orientadora: Doutora Liziara da Costa Cabrera
Co-orientadora: Doutora Aline Raquel Müller Tones
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Cerro Largo, RS, 2024.

1. Agrotóxicos. 2. Ciclo hidrológico. 3. Hidrogeoquímica. 4. Uso do solo. 5. LC-MS. I. Cabrera, Liziara da Costa, orient. II. Tones, Aline Raquel Müller, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

ALONSO MOSCON

**DESTINO DE AGROTÓXICOS ATRAVÉS DO CICLO HIDROLÓGICO NA SUB-
BACIA DO ARROIO ENCANTADO**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

Área de Concentração: Monitoramento, Controle e Gestão Ambiental

Linha de Pesquisa: Qualidade Ambiental

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

Co-orientadora: Prof.^a Dr^a. Aline Raquel Müller Tones

Esta Dissertação foi defendida e aprovada pela banca em: 03/05/2024

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel – FURG

AGRADECIMENTOS

Agradeço as minhas orientadoras, Liziara da Costa Cabrera e Aline Raquel Müller Tones, pela atenção, auxílio e paciência na elaboração deste trabalho.

Agradeço aos meus colegas de laboratório Endi Adriano Fures, Laila Sue Barcelos, Miqueias Castro Silva e Jaqueline Leobett pelo auxílio na coleta e no preparo das amostras.

Agradeço ao meu amigo Jonas Simon Dugatto, pelo auxílio na coleta das amostras e no processamento dos dados.

Agradeço também a Universidade Federal da Fronteira Sul *campus* Cerro Largo e seus servidores, especialmente os ligados ao Programa de Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis por ajudarem, de forma direta ou indireta, na realização deste trabalho.

RESUMO

O ciclo hidrológico condiciona o transporte e o destino dos agrotóxicos no meio ambiente. Ao atingir algum corpo hídrico, o destino do agrotóxico se dá de acordo com as características físicas do corpo hídrico, características físico-químicas do composto e condições climáticas. Os efeitos adversos dos agrotóxicos no meio ambiente tendem a ser mais pronunciados em bacias hidrográficas agrícolas. Este estudo buscou avaliar a presença de agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas da sub-bacia do Arroio Encantado, bacia de uso predominantemente agrícola, e também procurou entender os padrões de movimentação dos agrotóxicos no meio ambiente e como se dão as suas interações com o ciclo hidrológico, além de avaliar o risco ecológico à biota exposta. Para tanto, foram analisados 24 agrotóxicos utilizando a cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS) em 14 amostras de águas subterrâneas e 11 superficiais no verão e no inverno. Também foram analisados os principais íons normalmente presentes nas águas naturais, para aplicação dos métodos hidrogeoquímicos dos diagramas de Piper e de Stiff e do método estatístico da análise hierárquica de agrupamentos, a fim de caracterizar diferentes sistemas de fluxo. Estes dados foram avaliados em conjunto com o uso do solo, clima e hidrogeologia da área de estudo e com as propriedades físico-químicas de cada composto analisado. Dos 24 agrotóxicos analisados, 22 foram detectados em pelo menos um ponto de amostragem, expondo a biota a um risco ecológico baixo a muito alto em pelo menos alguns pontos das águas superficiais. Em períodos pouco chuvosos, propriedades físico-químicas dos agrotóxicos foram importantes para determinar o seu destino no meio ambiente. Em períodos mais chuvosos, o uso do solo passa a ser mais importante. Foram identificados dois sistemas de fluxo na área de estudo, um composto por águas superficiais e subterrâneas, com tempo de residência relativamente baixo e dependentes das águas pluviais. O outro sistema de fluxo é exclusivamente subterrâneo, com tempo de residência maior, menos dependente das águas pluviais e conseqüentemente menos conectado com a superfície. O segundo sistema de fluxo tem significativamente menos detecções de agrotóxicos, demonstrando ser mais protegido de contaminações oriundas da superfície.

Palavras-chave: Agrotóxicos; ciclo hidrológico; hidrogeoquímica; uso do solo; LC-MS.

ABSTRACT

The water cycle controls the transport and fate of pesticides in the environment. When it reaches any water body, the fate of the pesticide come about according to the physical characteristics of the water body, physico-chemical properties of the compound itself and climate conditions. The adverse effects of pesticides on the environment tend to be more pronounced in agricultural river basins. This study sought to evaluate the presence of pesticides in surface and underground waters of the Arroio Encantado sub-basin, a small hydrographic basin of predominantly agricultural use, to understand the patterns of movement of pesticides in the environment and their interactions with the water cycle, in addition to assess the ecological risk to exposed biota. To this end, 24 pesticides were analyzed using liquid chromatography–mass spectrometry (LC-MS) in 14 groundwater and 11 surface water samples in summer and winter. The main ions usually present in natural waters were also analyzed, to use the hydrogeochemical methods of Piper and Stiff plots and the statistical method of hierarchical clustering analysis, in order to characterize different flow systems. These data were evaluated together with land use, climate and hydrogeology of the study area and with the physico-chemical properties of each compound analyzed. Of the 24 pesticides analyzed, 22 were detected in at least one sampling point, exposing the biota to low to very high ecological risk in at least some points in surface waters. In periods of low rainfall, physico-chemical properties of pesticides were important in determining their fate in the environment whereas in rainier periods land use becomes more important. Two flow systems were identified in the study area, one composed of surface and groundwater, with relatively low residence times and dependent on rainwater recharge. The other flow system is exclusively of groundwater, with longer residence times, less dependent on rainwater recharge and consequently less connected with the surface. The second flow system has significantly fewer pesticide detections, proving to be more protected from surface contamination.

Keywords: Pesticides; water cycle; hydrogeochemistry; land use; LC-MS.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Uso do solo na sub-bacia do Arroio Encantado.	56
Tabela 2 - Agrotóxicos analisados, sua classe e seus respectivos usos autorizados no Brasil, assim como os limites de quantificação e detecção do método (LOQ e LOD, respectivamente).	62
Tabela 3 - Agrotóxicos quantificados e intervalo de concentrações obtidas nas amostras.....	73
Tabela 4 - Resultados e avaliação da análise da correlação de Spearman entre as frequências de detecção para cada agrotóxico e as propriedades físico-químicas destes (solubilidade, K_{oc} , $\log K_{ow}$ e $t_{1/2}$).	81
Tabela 5 - Resultados e avaliação da análise da correlação de Spearman entre as frequências de detecção para cada agrotóxico e os usos do solo e área de contribuição e largura do canal para os pontos de amostragem superficiais e profundidade total para os pontos de amostragem subterrâneos.	83
Tabela 6 - Resultados das análises físico-químicas de pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), turbidez (uT) e de íons (mg L^{-1}).	91
Tabela 7 - Valores médios de pH, turbidez e condutividade para os cinco grupos de águas definidos.	100
Tabela 8 - Concentrações médias em mg L^{-1} dos íons analisados (exceto Br^-) para os cinco grupos de águas definidos pela HCA.	101
Tabela 9 - FDs médias para cada grupo hidroquímico identificado na HCA.	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da área de estudo.	48
Figura 2 - Declividade (a) e uso do solo (b) na sub-bacia do Arroio Encantado.....	50
Figura 3 - Classificação dos solos na sub-bacia do Arroio Encantado.....	52
Figura 4 - Precipitação acumulada média medida pela estação do INMET de São Luiz Gonzaga entre os anos de 1991 e 2020.....	54
Figura 5 - Precipitação acumulada entre agosto de 2022 e agosto de 2023 (período temporal do estudo).	55
Figura 6 - Amostras sendo percoladas pelos cartuchos.....	60
Figura 7 - Frequência de detecção dos agrotóxicos em todos os pontos ao longo do ano (a), em todos os pontos no verão de 2023 (b) e em todos os pontos no inverno de 2023 (c).	68
Figura 8 - Frequência de detecção dos agrotóxicos em todos os pontos de água superficial ao longo do ano (a), em todos os pontos de água superficial no verão de 2023 (b) e em todos os pontos de água superficial no inverno de 2023 (c).	69
Figura 9 - Frequência de detecção dos agrotóxicos em todos os pontos de água subterrânea ao longo do ano (a), em todos os pontos de água subterrânea no verão de 2023 (b) e em todos os pontos de água subterrânea no inverno de 2023 (c).	71
Figura 10 - Ranking do número de detecções nos pontos de amostragem para o verão e o inverno de 2023.....	74
Figura 11 - Ranking do número de detecções nos pontos de amostragem somente para o verão de 2023.	75
Figura 12 - Ranking do número de detecções nos pontos de amostragem somente para o inverno de 2023.	76
Figura 13 - Número de detecções de agrotóxicos nos pontos de amostragem no inverno de 2023.....	78
Figura 14 - Número de detecções de agrotóxicos nos pontos de amostragem no verão e no inverno de 2023 e em ambos.	79
Figura 15 - Número de detecções de agrotóxicos nos pontos de amostragem no verão de 2023.	80
Figura 16 - Relação entre a área de contribuição e os usos do solo para agricultura, agropecuária e floresta.....	86

Figura 17 - Quocientes de risco para os agrotóxicos quantificados em água superficial no verão de 2023.	87
Figura 18 - Quocientes de risco para os agrotóxicos quantificados em água superficial no inverno de 2023.....	88
Figura 19 - Diagrama de Piper para todas os pontos de amostragem.	93
Figura 20 - Diagrama de Piper para os pontos de amostragem de água subterrânea.	94
Figura 21 - Diagrama de Piper para os pontos de amostragem de água superficial.	95
Figura 22 - Dendrograma demonstrando os resultados da análise de agrupamentos hierárquicos (HCA).....	98
Figura 23 - Diagramas de Stiff para os cinco grupos definidos pela HCA.	99
Figura 24 - Relação entre as concentrações de Ca^{2+} e HCO_3^- das amostras com a linha teórica de dissolução da anortita.	102
Figura 25 - Relação entre as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} das amostras, indicando os campos de estabilidade para dissolução de calcita e anortita e a direção da evolução química dos dois sistemas de fluxo (setas).....	103
Figura 26 - Distribuição geográfica dos grupos hidroquímicos identificados na HCA.	104
Figura 27 - Médias calculadas pela ANOVA para os grupos hidroquímicos para as FDs total, verão, inverno, subterrânea, subterrânea verão e subterrânea inverno..	106

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades físico-químicas, toxicidade e mobilidade de alguns agrotóxicos.....	32
Quadro 2 - Localização dos pontos de amostragem na área de estudo.	58

LISTA DE SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CM	Concentração medida
CV	Coeficiente de variação
EC ₅₀	Concentração de eficiência 50%
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América, do inglês <i>Environmental Protection Agency</i>
ESI	Fonte de ionização por Electrospray
FD	Frequência de detecção
GUS	<i>Groundwater Ubiquity Score</i>
HCA	Análise hierárquica de agrupamentos, do inglês <i>hierarchical clustering analysis</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
KH	Constante da Lei de Henry
K _{oc}	Coeficiente de sorção normalizado pelo carbono orgânico
K _{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
LC ₅₀	Toxicidade aguda
LC-MS	Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas
LOD	Limite de detecção, do inglês <i>limit of detection</i>
LOQ	Limite de quantificação, do inglês <i>limit of quantification</i>
NOEC	Concentração de efeito não observado, do inglês <i>non-observed effect concentration</i>
pka	Produto da constante de dissociação ácida do composto
PNEC	Concentração sem efeito previsto, do inglês <i>predicted no effect concentration</i>
PV	Pressão de vapor
QR	Quociente de risco
SAG	Sistema Aquífero Guarani
SASG	Sistema Aquífero Serra Geral

SASG I	Sistema Aquífero Serra Geral I
SPE	Extração em fase sólida, do inglês <i>solid phase extraction</i>
$t_{1/2}$	Tempo de meia vida
UFFS	Universidade Federal da Fronteira Sul
VMP	Valor máximo permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	19
1.1.1 Objetivo Geral	19
1.1.2 Objetivos Específicos	19
2 AGROTÓXICOS E O MEIO AMBIENTE	20
2.1 RISCOS AMBIENTAIS DOS AGROTÓXICOS.....	20
2.2 PRINCIPAIS TIPOS DE AGROTÓXICOS E SEUS EFEITOS	22
2.3 USO E COBERTURA DO SOLO E AGROTÓXICOS	24
2.4 PADRÕES, PERÍODOS DE APLICAÇÃO E CONDIÇÕES CLIMÁTICAS	26
2.5 PROCESSOS DE TRANSPORTE DE AGROTÓXICOS NO MEIO AMBIENTE .	28
2.6 DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS	37
2.7 HIDROGEOQUÍMICA E O FLUXO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 ÁREA DE ESTUDO.....	47
3.1.1 Geologia e solos da sub-bacia do Arroio Encantado	49
3.1.2 Clima na sub-bacia do Arroio Encantado	54
3.1.3 Padrões de uso do solo da sub-bacia do Arroio Encantado	56
3.2 COLETA E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS.....	57
3.3 PREPARO DE AMOSTRA E DETERMINAÇÃO	59
3.4 ANÁLISE POR LC-MS	60
3.5 ANÁLISE DE ÍONS	61
3.6 PROCESSAMENTO E TRATAMENTO DE DADOS.....	63
3.7 ANÁLISE DE RISCO ECOLÓGICO	64
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1 CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS NA SUB-BACIA DO ARROIO ENCANTADO.....	66
4.1.1 Frequência de detecção e somatório de quantificação em duas estações do ano em águas superficiais e subterrâneas	66
4.1.2 Diferença entre água superficial e subterrânea em relação a presença de agrotóxicos	67
4.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE AGROTÓXICOS E SUA PROPAGAÇÃO NOS CORPOS HÍDRICOS	77

4.3 INFLUÊNCIA DO USO DO SOLO NA CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS POR AGROTÓXICOS.....	82
4.4 RISCO ECOLÓGICO	86
4.5 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS ÁGUAS	90
4.6 FÁCIES E GRUPOS HIDROQUÍMICOS DAS ÁGUAS	92
4.7 GRUPOS HIDROQUÍMICOS E A CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS ...	104
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	107
REFERÊNCIAS.....	110
APÊNDICES	123

1 INTRODUÇÃO

Conforme Souza *et al.* (2020), agrotóxicos são misturas de compostos químicos que têm o objetivo de prevenir, destruir, repelir ou mitigar organismos responsáveis por problemas na agricultura, especialmente fungos, insetos e outros animais e vegetais (ervas daninhas) que são consideradas pragas. A partir da década de 1940, a indústria química começou a comercializar agrotóxicos que provaram ser muito mais eficazes em comparação com as substâncias anteriormente disponíveis e cujo uso global e diversidade de produtos continuou a crescer desde então (Fenner *et al.*, 2013; Tostado; Bollmohr, 2022). Considerando o tipo de ação, os agrotóxicos podem ser classificados em herbicidas, inseticidas e fungicidas, acaricidas, bactericidas, formicidas, rodenticidas, entre outros.

Um dos pilares da agricultura moderna convencional é o uso de agrotóxicos para combater as pragas que podem atingir as plantações. Agrotóxicos são utilizados em várias regiões do mundo e, atualmente, se estima que o uso destes seja da ordem de 5 milhões de toneladas por ano, sendo que deste montante cerca de 50% são herbicidas, 30% são inseticidas e 17% de fungicidas (Tostado; Bollmohr, 2022). Como a população do mundo tem aumentado, com projeção de chegar a 8,5 bilhões de pessoas em 2030 e de 9,7 bilhões em 2050 (ONU, 2022), a demanda por alimentos também tende a aumentar (Godfray *et al.*, 2010; Khan *et al.*, 2021; Pourkheirandish *et al.*, 2020). Esta maior demanda por alimentos deve impor uma pressão pelo aumento do rendimento das colheitas, uma vez que a agricultura é a base da alimentação mundial (Godfray *et al.*, 2010; Pourkheirandish *et al.*, 2020; Ray *et al.*, 2013). Esta pressão pode levar ao aumento do uso de agrotóxicos, o que no Brasil já tem sido observado nos últimos anos (Tostado; Bollmohr, 2022).

Muitas vezes as aplicações de agrotóxicos atingem ambientes que não eram o alvo (Olaya-Arenas; Scharf; Kaplan, 2020; Stehle; Schulz, 2015; Tudi *et al.*, 2021). A pulverização pode diluir a concentração e atrasar os compostos no percurso até o solo (Tang *et al.*, 2021), podendo também provocar a deriva, ou seja, o movimento aéreo de gotículas de pulverização que se afastam do local de aplicação, atingindo outras áreas (Tudi *et al.*, 2021). Segundo Souza *et al.* (2020), a fração de agrotóxicos que atinge áreas que não eram o alvo tende a ser maior caso haja a ocorrência de chuva após a aplicação. Os agrotóxicos também podem ser aplicados de forma indiscriminada, incorreta ou irregular (Souza *et al.*, 2020), principalmente

quando não há orientação técnica adequada, o que tende a intensificar os danos e os impactos negativos ao meio ambiente, no solo e nas águas subterrâneas e superficiais.

Agrotóxicos são aplicados de forma extensiva em grandes áreas na agricultura e eventualmente também em áreas urbanas (Lykogianni *et al.*, 2021; Meftaul *et al.*, 2020), o que caracteriza uma importante fonte difusa de poluição química, considerada difícil de se controlar (Centanni *et al.*, 2023; Fenner *et al.*, 2013). Mello *et al.* (2020) ressaltaram que a difusão se deve ao fato de que a entrada dos agrotóxicos no meio ambiente não é caracterizada por um ponto de despejo facilmente identificável e tratável, podendo ainda podem ocorrer espalhamento pelo ambiente através de interações com o ciclo hidrológico e o uso e a cobertura da terra.

Apesar de serem aplicados em plantas e no solo, agrotóxicos podem ser transportados por grandes distâncias através dos processos hidrológicos de escoamento superficial, percolação, evaporação e precipitação, assim podendo atingir áreas distantes do local de aplicação (Cabrera; Costa; Primel, 2008; Souza *et al.*, 2020). Resíduos de agrotóxicos foram detectados em águas superficiais (Bortoluzzi *et al.*, 2007; Caldas *et al.*, 2019; Côrrea *et al.*, 2022; Souza *et al.*, 2020; Szöcs *et al.*, 2017; Tostado; Bollmohr, 2022) e subterrâneas (Bortoluzzi *et al.*, 2007; Browne *et al.*, 2021; Caldas *et al.*, 2010; Hartmann *et al.*, 2021; Tostado; Bollmohr, 2022).

As águas superficiais são particularmente vulneráveis aos efeitos adversos dos agrotóxicos, pois muitas vezes se encontram nas proximidades dos locais de aplicação ou são facilmente alcançadas por grandes quantidades destes compostos através dos escoamentos superficial e subsuperficial. Pequenos cursos d'água em particular (bacias hidrográficas com área inferior a 100 km²) são frequentemente expostos a concentrações ecologicamente relevantes de agrotóxicos, conforme apontam os estudos de Szöcs *et al.* (2017) e Halbach *et al.* (2021).

Stehle e Schulz (2015) verificaram que o escoamento superficial nas bordas dos campos agrícolas foi uma importante entrada de agrotóxicos para os cursos d'água. Estes mesmos autores destacam que os padrões de aplicação, aspectos geográficos, condições meteorológicas e as características físico-químicas destes compostos, tal como o coeficiente de sorção normalizado pelo carbono orgânico

(K_{oc}), a volatilidade, entre outras, são componentes cruciais para ocasionar ou não a entrada deles em corpos hídricos superficiais através do escoamento superficial.

O uso do solo nas bacias hidrográficas afeta a qualidade das suas águas, sendo também um importante condicionante para a entrada de agrotóxicos nos corpos hídricos. Conforme Mello *et al.* (2020), estudos conduzidos no Brasil demonstraram que a agricultura é o segundo uso/ocupação do solo mais importante afetando a qualidade da água, atrás apenas das áreas urbanas. Na Alemanha, Szöcs *et al.* (2017) encontraram uma correlação positiva entre uso do solo para agricultura e número de compostos encontrados acima das concentrações regulatórias aceitáveis em pequenos cursos d'água.

Souza *et al.* (2020) verificaram que o herbicida mais frequentemente detectado em águas superficiais no mundo é a atrazina, o qual é utilizado especialmente em plantações de soja e milho, sendo moderadamente persistente em soluções aquosas não sujeitas à fotólise, com baixa solubilidade e baixa volatilidade (IUPAC, 2024; Souza *et al.*, 2020). A atrazina é considerada perigosa devido ao seu efeito desregulador hormonal e teve seu uso banido na Alemanha no ano de 1991 (Tostado; Bollmohr, 2022). Apesar disso, a atrazina ainda era detectada em 20% das estações de monitoramento deste país (Tostado; Bollmohr, 2022) e detectada também no restante da União Europeia (Souza *et al.*, 2020), sendo que atualmente ela tem o seu uso banido em toda a União Europeia. No Brasil, a atrazina tem o seu uso liberado (Brasil, 2023), onde também é frequentemente detectada (Azevedo *et al.*, 2016; Bortoluzzi *et al.*, 2007; Caldas *et al.*, 2019). No Brasil, até dezembro de 2023, havia 555 agrotóxicos liberados para uso, sendo que em 2022, este número chegou a 652 (Brasil, 2023).

O uso excessivo de agrotóxicos pode ocasionar efeitos adversos à saúde humana e aos ecossistemas, representando sérias ameaças à fauna e à flora e à segurança alimentar (Islam *et al.*, 2022; Porter *et al.*, 2018). Muitos desses compostos são altamente tóxicos e bioacumulativos e além dos impactos na fauna e na flora, também podem causar sérios problemas de saúde nos seres humanos (Sabarwal *et al.*, 2018; Souza *et al.*, 2020; Syafrudin *et al.*, 2021), direta ou indiretamente. Alguns agrotóxicos também são carcinogênicos (Instituto Nacional de Câncer, 2022). Os impactos ambientais negativos das práticas agrícolas convencionais, que incluem a aplicação de agrotóxicos, são geralmente

externalizados, sendo maiores para a sociedade como um todo do que para as plantações em que são aplicados (Wittwer *et al.*, 2021).

Stehle e Schulz (2015) demonstraram que em pelo menos 3.331 casos no mundo, a biodiversidade regional das águas superficiais está prejudicada em função da contaminação por inseticidas agrícolas, levando em consideração somente compostos individuais e não os potenciais efeitos de toxicidade quando misturados dois ou mais compostos. Quando dois ou mais destes compostos são misturados, eles podem reagir e/ou formar uma nova substância mais complexa que a original (Souza *et al.*, 2020). Misturas de agrotóxicos podem causar efeitos aditivos e sinérgicos, o que pode aumentar a sua toxicidade (Souza *et al.*, 2020; Yamamuro *et al.*, 2019).

Uma vez no ambiente, os agrotóxicos podem ser degradados tanto através de processos de transformação bióticos, mediados por microrganismos e plantas, quanto por processos abióticos, como reações químicas e fotoquímicas (Fenner *et al.*, 2013). O processo de degradação dependerá das características químicas de cada composto e do ambiente em que ele se encontra. Pelo menos alguns agrotóxicos podem ser caracterizados por serem substâncias tóxicas persistentes no meio ambiente, bioacumulativas, com longas meias-vidas no solo, sedimentos, ar e biota e propensas a serem transportadas por grandes distâncias (Ashraf, 2017; Jones; de Voogt, 1999; Kumar *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2023; Lohmann *et al.*, 2007). Fenner *et al.* (2013) verificaram que cerca de metade dos compostos detectados estão fora de uso há muito tempo, e outros 10% a 20% são produtos de transformação estáveis.

Souza *et al.* (2020) descrevem que quando expostos a fauna e a flora, estes poluentes podem ser ingeridos ou adentrar os organismos pela pele e se acumular na cadeia trófica. Yamamuro *et al.* (2019) verificaram que no Lago Shinji, no Japão, o uso dos inseticidas do grupo dos neonicotinoides reduziu indiretamente os rendimentos pesqueiros, através da diminuição da abundância de invertebrados que servem de alimento para peixes da família Osmeridae e para enguias. Estes mesmos autores também chamam a atenção para o fato de que este grupo de inseticidas também pode afetar os peixes de forma direta.

Os ecossistemas aquáticos superficiais e as reservas subterrâneas, estas últimas as mais significativas reservas de água doce do planeta (Ferguson *et al.*, 2021; Velis *et al.*, 2017), além de serem utilizadas para o abastecimento da

população, provêm diversos serviços ecossistêmicos e a sua proteção e correto gerenciamento é essencial para garantir o desenvolvimento sustentável. Em função de todos os malefícios que os agrotóxicos podem causar ao meio ambiente e à saúde humana, é importante que se entenda como estes compostos se comportam no meio ambiente, a fim de evitar que eles atinjam corpos hídricos ou pelo menos mitigar os seus efeitos adversos. Sendo assim, este estudo buscou elucidar os principais fatores que governam o movimento dos agrotóxicos através do ciclo hidrológico em uma pequena bacia hidrográfica de uso predominantemente agrícola.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a presença de agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas e as interações destes compostos com o ciclo hidrológico na sub-bacia do Arroio Encantado/RS.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atender o objetivo geral proposto para o estudo, ao menos quatro objetivos específicos foram considerados, são eles:

- a) Avaliar os padrões espaço-temporais da qualidade da água superficial e subterrânea quanto à presença de agrotóxicos em duas estações distintas (verão e inverno) da sub-bacia do Arroio Encantado/RS;
- b) Avaliar o risco ecológico de exposição dos cursos d'água aos agrotóxicos;
- c) Diferenciar e buscar entender a evolução dos diferentes tipos hidroquímicos das águas existentes na bacia, caso ocorra mais de um;
- d) Aprimorar o conhecimento sobre rotas e padrões de movimentação dos agrotóxicos no meio ambiente, especialmente em pequenos cursos d'água e sistemas aquíferos fissurais.

2 AGROTÓXICOS E O MEIO AMBIENTE

Agrotóxicos são largamente utilizados ao redor do mundo. Estes compostos representam um risco aos corpos hídricos, tanto superficiais quanto subterrâneos, e conseqüentemente à saúde humana (Syafrudin *et al.*, 2021). Tang *et al.* (2021) concluíram que 64% das terras agrícolas globais (aproximadamente 24,5 milhões de km²) estão em risco de poluição por agrotóxicos por mais de um ingrediente ativo (resíduos de agrotóxicos no meio ambiente excederam as concentrações sem efeito), e 31% estão em risco elevado (resíduos de agrotóxicos no meio ambiente excederam por três ordens de magnitude as concentrações sem efeito).

Para melhor avaliar os riscos que os agrotóxicos representam para o meio ambiente e aos seres humanos, é necessário compreender para que, quando e em que condições estes compostos são utilizados. Além disso, os mecanismos de transporte e de degradação destes compostos também têm grande importância, pois determinam o destino que um determinado composto poderá seguir. Tais tópicos serão abordados nesta seção.

2.1 RISCOS AMBIENTAIS DOS AGROTÓXICOS

Pequenos cursos d'água são *habitats* importantes e compreendem a maior parte da rede hidrográfica (Halbach *et al.*, 2021). Possuem uma pequena capacidade de diluição do escoamento superficial em comparação com cursos d'água maiores, localizados a jusante (Lorenz *et al.*, 2017; Szöcs *et al.*, 2017). Em zonas agrícolas, as lavouras estão geralmente muito próximas destes cursos d'água e há pouca ou nenhuma mata ciliar, o que os deixa particularmente vulneráveis à contaminação por agrotóxicos por meio dos fluxos superficial e subsuperficial. Em função disso, as concentrações de agrotóxicos em pequenos cursos d'água podem ser consideravelmente mais elevadas do que em cursos maiores (Lorenz *et al.*, 2017).

Szöcs *et al.* (2017) concluíram que os agrotóxicos são uma grande ameaça aos pequenos cursos d'água, à sua biodiversidade e aos serviços que eles proporcionam e que essa ameaça pode ser maior caso ocorra a mistura entre agrotóxicos e outros fatores de estresse. Estes outros fatores de estresse incluem

poluição por nutrientes, metais, outros poluentes orgânicos, canalizações, alterações no canal e remoção de vegetação ripária.

Os efeitos dos agrotóxicos nas comunidades ecológicas dependem do contexto ecológico, ou seja, são regidos por vários fatores, como histórico de perturbações, estrutura da rede de drenagem, condições ambientais abióticas em geral e da magnitude da concentração e da duração da exposição (Lorenz *et al.*, 2017). Em geral, as concentrações de inseticidas diminuem conforme o tamanho da bacia hidrográfica aumenta (Lorenz *et al.*, 2017; Schulz, 2004). Como as concentrações são normalmente maiores em pequenos cursos d'água, estes tendem a ter um impacto ecológico maior em comparação com cursos d'água de maior porte (Lorenz *et al.*, 2017). No entanto, alguns estudos, como o de Szöcs *et al.* (2017), não verificaram influência do tamanho da bacia hidrográfica no número de agrotóxicos encontrados acima das concentrações regulatórias aceitáveis.

Avaliando múltiplas linhas de evidência, Nowell *et al.* (2024) verificaram que os inseticidas são fatores de estresse presumivelmente causais que limitam as comunidades de invertebrados em cursos d'água em escala regional nos Estados Unidos. Os principais inseticidas detectados em níveis conhecidos como tóxicos aos invertebrados neste estudo foram a bifentrina, o fipronil, o clordano e a imidacloprida, sendo que a distribuição não é homogênea pelo país. Distinguir os efeitos adversos de inseticidas individuais é um desafio, devido à co-exposição frequente, isto é, mistura, e aos efeitos semelhantes de diferentes inseticidas (Nowell *et al.*, 2024).

Rasmussen *et al.* (2015) verificaram que agrotóxicos persistentes aplicados há muito tempo e ainda presentes no meio ambiente também podem ser contribuintes altamente significativos para a atual exposição tóxica da biota nos rios, especialmente comunidades de macroinvertebrados, que são expostas através da água e de sedimentos. Sendo assim, é essencial entender como estes compostos se movem e os efeitos que causam no meio ambiente. Fenner *et al.* (2013) destacam que para proteger plantas, a biota aquática e as fontes de água potável, é essencial entender o que controla o destino dos agrotóxicos no meio ambiente, especialmente a sua degradação, uma vez que este é o único processo natural que os retira do ambiente.

Outras questões importantes são as condições de aplicação dos agrotóxicos e o manejo das plantações. Conforme Mello *et al.* (2020), a maioria dos estudos

sobre a qualidade das águas em bacias predominantemente agrícolas não especificam as espécies cultivadas, a destinação das plantações e se há ou não irrigação. Browne *et al.* (2021) também relatam que a maioria dos estudos referentes à contaminação por agrotóxicos em águas subterrâneas apenas resumem os resultados do programa de monitoramento, sem buscar entender os mecanismos de transporte nas águas subterrâneas. A falta destas informações dificultaria, segundo Mello *et al.* (2020), o desenvolvimento de melhores ações de manejo, pois o cultivo de cada espécie emprega diferentes agroquímicos e diferentes técnicas de manejo. Informações acerca dos compostos utilizados na área de estudo, bem como a sua época de aplicação e as condições meteorológicas contribuiria ainda mais para o desenvolvimento de melhores práticas de manejo. Para as águas subterrâneas, dados da geologia local, hidrogeologia e pedologia são fundamentais.

Estudos acerca da qualidade da água em áreas agrícolas enfrentam o desafio de serem capazes de detectar concentrações muito pequenas de agrotóxicos que ocorrem estocasticamente no tempo e no espaço que levam a impactos ecológicos negativos (Stehle; Schulz, 2015). Lorenz *et al.* (2017) argumentaram que as concentrações máximas de agrotóxicos ecotoxicologicamente relevantes em pequenos corpos hídricos só podem ser monitoradas por amostragem orientada por eventos, o que não é comumente realizado. Desta forma, é possível que os malefícios provocados por agrotóxicos, especialmente relacionados à diminuição da biodiversidade aquática, sejam subestimados (Stehle; Schulz, 2015).

2.2 PRINCIPAIS TIPOS DE AGROTÓXICOS E SEUS EFEITOS

Os três principais grupos de agrotóxicos são os herbicidas, inseticidas e fungicidas, existindo ainda os nematicidas, acaricidas, entre outros (Souza *et al.*, 2020; Tostado; Bollmohr, 2022). Os herbicidas são aplicados para controle de plantas daninhas e ocupam a liderança dentre os quatro agrotóxicos mais utilizados no mundo, com três representantes: glifosato, paraquat e atrazina (Tostado; Bollmohr, 2022). Todos estes três são comprovadamente ou suspeitos de serem tóxicos aos seres humanos e/ou ao meio ambiente (Tostado; Bollmohr, 2022). Souza *et al.* (2020) verificaram que alguns dos herbicidas mais comumente detectados em águas superficiais ao redor do mundo são a atrazina, a bentazona, o 2,4-D, o diuron e a simazina. Herbicidas como a clomazona, o imazapique, o

imazetapir e o penoxsulam também são encontrados em águas subterrâneas (Silva *et al.*, 2011).

Em geral, durante o processo de autorização para uso de um agrotóxico em um determinado país, é estabelecida a sua concentração máxima aceitável para o meio ambiente (Li; Fantke, 2022; Szöcs *et al.*, 2017). Concentrações acima destes valores não deveriam ocorrer pois estão associadas à diminuição da biodiversidade (Stehle; Schulz, 2015). Embora algumas subclasses de inseticidas sejam majoritariamente limitadas aos organismos-alvo, elas ainda são tóxicas ao ecossistema, impactando os ambientes em que estão presentes (Souza *et al.*, 2020). Souza *et al.* (2020) verificaram que alguns dos inseticidas mais comumente detectados em águas superficiais ao redor do mundo são o clorpirifós, a imidacloprida, a malationa e o tiametoxam.

Destes quatro, a imidacloprida e o tiametoxam são pertencentes ao grupo dos neonicotinoides, o qual tem sido objeto de estudos acerca do seu comportamento no meio ambiente devido aos seus potenciais riscos, como por exemplo os estudos realizados por Browne *et al.* (2021) e Szöcs *et al.* (2017). Szöcs *et al.* (2017) verificaram que os neonicotinoides e o clorpirifós tiveram os maiores quocientes de risco entre todos os agrotóxicos detectados em pequenos cursos d'água da Alemanha.

Os neonicotinoides são um grupo de inseticidas agrícolas que surgiram na década de 1990 e são comumente utilizados em plantações de soja, trigo, milho e batata, facilmente aplicáveis, motivo pelo qual são os inseticidas mais utilizados no mundo (Browne *et al.*, 2021; Sánchez-Bayo, 2014). Ao contrário de outros inseticidas, os neonicotinoides são sistêmicos, o que significa que são altamente solúveis e, portanto, absorvidos pela planta (Sánchez-Bayo, 2014). Além dos efeitos cumulativos, a imidacloprida também é conhecida por agir sinergicamente com outros produtos químicos (Van Dijk *et al.*, 2013). Conforme Souza *et al.* (2020), os inseticidas deste grupo são indicados para insetos do tipo perfurante-sugador e normalmente apresentam baixa toxicidade para mamíferos.

Devidos aos riscos que estes agrotóxicos representam para as abelhas e outros polinizadores, como borboletas, mariposas e moscas-das-flores, eles não tiveram o seu registro de uso renovado e não podem mais serem utilizados na União Europeia (European Commission, 2022; Sánchez-Bayo, 2014). No Brasil, os neonicotinoides são permitidos, assim como o clorpirifós e a malationa (Brasil, 2023).

Segundo Sánchez-Bayo (2014), além das abelhas e demais insetos polinizadores, os neonicotinóides são igualmente tóxicos para formigas, cupins, parasitoides e larvas de insetos aquáticos, particularmente efêmeras, mosquitos, anfípodas decompositores, piolhos e a maioria dos crustáceos.

A maioria dos neonicotinóides pode persistir nos solos durante um ano ou mais e são solúveis em água. Entre 80% e 98% dos resíduos que permanecem no solo das culturas tratadas acabam por passar para as águas superficiais ou lixiviar para as águas subterrâneas (Sánchez-Bayo, 2014). Van Dijk *et al.* (2013) verificaram que mesmo concentrações muito baixas de imidacloprida em águas superficiais, entre 13 e 67 ng L⁻¹, provocam uma queda drástica na abundância da macrofauna. A contaminação contínua do ambiente aquático com neonicotinóides pode prejudicar a base de recursos de invertebrados dos ecossistemas aquáticos, reduzindo assim as populações de peixes, aves, morcegos, rãs e outros animais que deles se alimentam (Sánchez-Bayo, 2014).

Segundo Souza *et al.* (2020), os fungicidas são danosos aos ecossistemas aquáticos porque eles causam mudanças e mutações em animais que vivem nestes ambientes, além de prejudicar a cadeia alimentar, uma vez que animais situados acima desta cadeia, incluindo seres humanos, consomem os animais aquáticos contaminados. Estes mesmos autores verificaram que alguns dos fungicidas mais comumente detectados em águas superficiais são o tebuconazol, o carbendazim, a azoxistrobina, o propiconazol e a piraclostrobina. Os fungicidas boscalid e tebuconazol foram alguns dos agrotóxicos mais quantificados no estudo de Halbach *et al.* (2021) em pequenos cursos d'água da Alemanha.

2.3 USO E COBERTURA DO SOLO E AGROTÓXICOS

Entre os anos de 2000 e 2014, houve um aumento de 79% na área cultivada no Brasil, sendo que deste, 79% consistiu em conversão de áreas de pastagens e 20% de áreas de vegetação natural (Zalles *et al.*, 2019). Atualmente, cerca de 33,21% do território brasileiro, especialmente no bioma Mata Atlântica, é coberto por pastagens e plantações (Projeto Mapbiomas, 2024) e de acordo com Mello *et al.* (2020), projeções futuras indicam que a área agrícola deverá ser expandida nos próximos 30 anos, especialmente nos biomas do Cerrado e da Amazônia. Mello *et al.* (2020) também citam a necessidade de se entender os efeitos espaciais e

temporais do uso e cobertura do solo para a qualidade das águas, incluindo efeitos relacionados à mudança do uso do solo para manter ou melhorar a qualidade de vida da população.

Atividades agrícolas (pastagens e agricultura) levam ao aumento das concentrações de condutividade elétrica, turbidez, sólidos suspensos, pH, temperatura, fósforo, nitrogênio, nitrato, amônia, sedimentos e agrotóxicos em corpos d'água no Brasil, que é um dos países de maior produção rural e grande consumidor de agrotóxicos e fertilizantes (Mello *et al.*, 2020). A inexistência ou diminuição da faixa de vegetação ripária facilita o aumento da carga de nutrientes e sedimentos direcionados para os cursos d'água a partir das áreas sem vegetação perene (Mello *et al.*, 2020). O mesmo mecanismo que transporta sedimentos e nutrientes para os cursos d'água nestas condições, o escoamento superficial, também pode transportar os agrotóxicos aplicados em plantações.

No entanto, Mello *et al.* (2020) afirmam que a influência do uso e cobertura do solo na qualidade das águas também deve considerar a bacia hidrográfica como um todo, não somente a vegetação ripária. Szöcs *et al.* (2017) encontraram uma correlação positiva entre uso do solo para agricultura e o número de concentrações acima do permitido e concluíram que a agricultura é de fato um grande contribuinte para o aumento das concentrações de agrotóxicos em cursos d'água, especialmente em períodos de crescimento das plantações. Chiarello *et al.* (2017) encontraram resíduos de nove agrotóxicos na água superficial, em concentrações entre 0,1 e 39,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, em uma bacia hidrográfica com 37% da área utilizada para agricultura. Halbach *et al.* (2021) também encontraram uma forte ligação entre a atividade agrícola em uma bacia hidrográfica e a ocorrência e a concentração de agrotóxicos nos cursos d'água, sendo o 2,4-D o composto com o maior aumento em relação ao período sem ocorrência de chuvas.

Agrotóxicos também são encontrados, por vezes em concentrações elevadas, em cursos d'água que drenam área urbanas (Van Metre *et al.*, 2019) com as suas detecções correlacionadas à ocorrência de eventos de chuva intensa (Weston *et al.*, 2015). O estudo de Van Metre *et al.* (2017) verificou que as concentrações totais de inseticidas e fungicidas eram superiores em pontos de amostragem urbanos, ao passo que as concentrações totais de herbicidas eram superiores em pontos de amostragem rurais. Este estudo também verificou uma correlação entre as concentrações somadas de herbicidas e a porcentagem de culturas agrícolas nas

bacias hidrográficas e entre as concentrações somadas de inseticidas e fungicidas com a porcentagem de uso do solo urbano. Portanto, o uso do solo em uma bacia hidrográfica tem influência direta no tipo e nas concentrações de poluentes que são encontrados nas águas.

2.4 PADRÕES, PERÍODOS DE APLICAÇÃO E CONDIÇÕES CLIMÁTICAS

A variação sazonal é um aspecto essencial dos estudos acerca da qualidade das águas, pois é responsável por alterações em parâmetros associados a diferenças nos volumes de precipitações, variações de vazão de cursos d'água e de temperatura que eventualmente ocorrem durante o ano (Mello *et al.*, 2020). Em bacias hidrográficas predominantemente agrícolas, os efeitos do uso e cobertura do solo podem ser mais significativos em períodos chuvosos, uma vez que uma maior ocorrência de chuvas sobre um solo sem vegetação perene e/ou de grande porte ocasiona um maior volume de escoamento superficial, o qual pode carregar grandes quantidades de sedimentos, nutrientes e agrotóxicos (dissolvidos na água ou ligados às partículas de sedimentos) para as águas superficiais (Mello *et al.*, 2020). Outros aspectos que influenciam na mobilidade dos agrotóxicos no meio ambiente incluem as características da lavoura e as propriedades do solo (Souza *et al.*, 2020).

Em função das condições climáticas, quantidade e frequência de aplicação, os agrotóxicos podem ter padrões de ocorrência sazonais nas águas superficiais (Lorenz *et al.*, 2017; Souza *et al.*, 2020). Lorenz *et al.* (2017) verificaram que a amostragem instantânea em pequenos cursos d'água em eventos de pulverização (0-2 dias após a aplicação) detectou concentrações de agrotóxicos significativamente mais altas do que a amostragem semanal automática.

Segundo Lorenz *et al.* (2017), em bacias hidrográficas onde não há irrigação, o padrão de ocorrência de agrotóxicos em pequenos cursos d'água é geralmente semelhante às curvas de resposta hidrológica com concentrações máximas temporalmente curtas (algumas horas a alguns dias), mas mais elevadas em comparação com grandes rios. Yamamuro *et al.* (2019) observaram que as concentrações dos inseticidas do grupo dos neonicotinoides próximo da foz do Rio Hii, no Japão, foram menores quando as amostras foram coletadas em um período pouco chuvoso, ao passo que quando as coletas foram realizadas após uma chuva, as concentrações destes inseticidas cresceram substancialmente.

Em um estudo experimental acerca da detecção de neonicotinoídeos em lixiviados de uma plantação comercial de batatas, Huseh e Groves (2014) verificaram picos na concentração de tiametoxam detectados em um lisímetro após um evento de chuva e, no restante do tempo, a acumulação de lixiviado sob a plantação refletiu a aplicação estável da irrigação e da chuva. Halbach *et al.* (2021) também verificaram que eventos de precipitação levam a um aumento drástico na concentração e no número de agrotóxicos detectados em pequenos cursos d'água agrícolas. Esses mesmos autores, no entanto, verificaram que alguns agrotóxicos como os inseticidas tiaclopride, clotianidina e fipronil excedem as concentrações ambientais aceitáveis tanto em tempo seco quanto em eventos de chuva. Bortoluzzi *et al.* (2007), em seu estudo, concluiu que a presença dos agrotóxicos identificados nas águas superficiais e subterrâneas, estava intimamente relacionada com a sua aplicação em plantas produtoras de tabaco.

Browne *et al.* (2021) verificaram que as contaminações por clotianidina encontradas em águas subterrâneas do Condado de Norfolk no Canadá coincidem com as condições do fluxo de base no verão. Após as chuvas do outono nenhum neocotinoídeo foi detectado. Isto foi atribuído à diluição causada pelas chuvas, uma vez que este agrotóxico é utilizado no tratamento de sementes de soja e milho antes do plantio, que nesta região ocorre no meio da primavera. Este estudo de Browne *et al.* (2021) também demonstrou que o movimento dos neonicotinoídeos para a água subterrânea depende da precipitação. Um aumento de 15% na precipitação ocasionou uma liberação precoce de cerca de um mês da clotianidina e do tiametoxam da zona insaturada.

Além das mudanças no uso e cobertura do solo, as mudanças climáticas também tenderão a causar um efeito adverso na qualidade das águas, especialmente em bacias hidrográficas agrícolas e tropicais (Mello *et al.*, 2020). O último relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2022) indica que no sul do Brasil já são observados aumentos na média e de precipitações extremas desde a década de 1960 e que a intensidade e a frequência de precipitações extremas devem aumentar no caso de um aumento da temperatura média global de 2 °C ou superior. Tal condição teria potencial para aumentar a lixiviação de agrotóxicos para a água subterrânea e o carreamento via escoamento superficial para as águas superficiais.

Mello *et al.* (2020) verificaram que a maior parte dos estudos que analisam os efeitos da agricultura na qualidade das águas não especifica o tipo de cultura e as práticas de manejo. Os mesmos autores recomendaram que, para melhor avaliar os resultados e propor melhores ações de gerenciamento das plantações, futuros estudos deste tipo descrevessem o tipo de cultura, os tipos e taxas de aplicação de fertilizantes e agrotóxicos, as técnicas de plantio, lavragem e colheita empregados, bem como os períodos destas etapas e também se há ou não irrigação. A ocorrência de agrotóxicos em corpos hídricos também pode refletir as práticas agrícolas de muitos anos no passado, como padrões de aplicação e compostos utilizados, especialmente no caso de compostos persistentes (Rasmussen *et al.*, 2015).

Halbach *et al.* (2021) constataram que a quantidade de aplicação, além da persistência dos agrotóxicos, eram fatores decisivos para a ocorrência em cursos d'água em pequenas bacias hidrográficas agrícolas. Boithias *et al.* (2014) verificaram que a concentração do metolacloro em cursos d'água, um herbicida com alta solubilidade e baixa hidrofobicidade, dependia do espaço de tempo entre a sua aplicação e o primeiro evento de chuva após esta, se movendo pelo escoamento superficial e subsuperficial. Neste mesmo estudo, as concentrações do aclonifen, outro herbicida, dependiam, além dos eventos já descritos para o metolacloro, da intensidade da primeira chuva, pois este composto é transportado principalmente sorvido nas partículas do solo.

Os processos do ciclo hidrológico desencadeados pela precipitação atmosférica, em combinação com os padrões de aplicação, o manejo agrícola e o comportamento específico de cada agrotóxico, podem aumentar ou diminuir a concentração de agrotóxicos em corpos hídricos. Em um cenário de mudanças climáticas, é importante entender o efeito que as variações sazonais do clima, especialmente entre períodos chuvosos e de estiagem, causam na contaminação por agrotóxicos em uma determinada bacia, uma vez que as respostas dos contaminantes variam entre uma e outra área.

2.5 PROCESSOS DE TRANSPORTE DE AGROTÓXICOS NO MEIO AMBIENTE

Uma vez lançados no meio ambiente, os agrotóxicos que não sejam degradados tenderão a se incorporar aos processos do ciclo hidrológico, como escoamento superficial, escoamento subsuperficial, lixiviação e recarga das águas

subterrâneas e através destes, atingir os corpos hídricos. A magnitude do transporte de agrotóxicos é determinada por vários fatores climáticos e geológicos, tais como a quantidade e intensidade das chuvas, a hidrologia, a declividade da área agrícola e a umidade do solo, além das propriedades físico-químicas dos compostos (Boithias *et al.*, 2014; Lorenz *et al.*, 2017; Szöcs *et al.*, 2017). A deriva da pulverização também pode contribuir para a contaminação dos corpos hídricos (Schulz, 2004; Tudi *et al.*, 2021).

As propriedades físico-químicas intrínsecas de cada agrotóxico, como a meia-vida e a solubilidade em água, podem influenciar na sua dinâmica no meio ambiente (Boithias *et al.*, 2014; Szöcs *et al.*, 2017). Halbach *et al.* (2021) verificou que alguns agrotóxicos como o 2,4-D, a trifloxistrobina, a azoxistrobina, e outros, exibiram concentrações mais elevadas (pelo menos uma ordem de magnitude) durante a precipitação em comparação com o tempo seco. Mas esse comportamento não foi verificado para todos os agrotóxicos analisados e, portanto, foi atribuído principalmente às propriedades físico-químicas e/ou às características de utilização dos agrotóxicos.

Além das propriedades do agrotóxico, o trânsito destes no meio ambiente também dependerá de propriedades do solo e de matéria suspensa (Boithias *et al.*, 2014), ou seja, do meio em que estão. O tipo do solo ou coloide, o pH do solo, a temperatura e a natureza dos cátions trocáveis combinados com a solubilidade em água, o pH, a polaridade e outras propriedades físico-químicas do agrotóxico influenciam diretamente a adsorção/dessorção destes no solo (Gevao *et al.*, 2000; Pereira *et al.*, 2016). Cabrera, Costa, Primel (2008) e Pereira *et al.* (2016) também ressaltam que a estrutura, a massa molecular e as propriedades físico-químicas de um agrotóxico permitem estimar seu comportamento no meio ambiente, desde a aplicação até o destino final, assim como as interações com o solo e o transporte, quando dissolvidos em água ou associados aos sedimentos.

Entre as principais propriedades dos agrotóxicos que condicionam o seu comportamento no meio ambiente estão a solubilidade em água, o coeficiente de sorção normalizado pelo carbono orgânico (K_{oc}), o produto da constante de dissociação ácida do composto (pka), a pressão de vapor (PV), a constante da Lei de Henry (KH), o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e os tempos de meia vida ($t_{1/2}$) no solo e na água (Cabrera; Costa; Primel, 2008; Pereira *et al.*, 2016). A solubilidade em água indica a tendência do agrotóxico em ser carregado

superficialmente no solo atingindo águas superficiais e o K_{oc} a tendência a ficar adsorvido na matéria orgânica no solo.

Segundo Cabrera, Costa, Primel (2008), moléculas altamente solúveis tendem a apresentar valores de K_{oc} relativamente baixos, menores que $150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, podendo ser mais rapidamente biodegradados no solo e na água. Pereira *et al.* (2016) afirmaram que agrotóxicos com solubilidade superior à 30 mg L^{-1} podem estar sujeitos à lixiviação e conseqüentemente a contaminação das águas subterrâneas. Quanto maior o K_{oc} , maior será a adsorção do composto ao solo e quanto maior a adsorção ao solo, menor a lixiviação e conseqüente contaminação das águas subterrâneas (Pereira *et al.*, 2016).

Os agrotóxicos são fortemente adsorvidos quando apresentam baixa solubilidade e caráter alcalino (Pereira *et al.*, 2016). Em sua revisão, Pereira *et al.* (2016) constataram que em pH alcalino, os agrotóxicos ácidos tornam-se mais solúveis, enquanto os básicos podem se tornar menos solúveis em solventes polares como a água. Também constaram que a matéria orgânica dissolvida, como os ácidos húmicos e os ácidos fúlvicos, aumenta a solubilidade de vários agrotóxicos devido à partição com a matéria orgânica. A solubilidade, portanto, depende da estrutura química do composto, tamanho molecular, grupos funcionais, liberdade de rotação, estado físico, propriedades do solvente (pH, força iônica e polaridade) e de condições ambientais de temperatura e pressão (Martins *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2016).

É importante que os parâmetros para prever a percolação sejam analisados em conjunto com outras propriedades do composto (Cabrera; Costa; Primel, 2008; Pereira *et al.*, 2016). Agrotóxicos com solubilidade mais elevada são geralmente transportados para profundidades maiores uma vez que moléculas muito solúveis tendem a ter coeficientes de adsorção e fatores de bioconcentração relativamente baixos (Pereira *et al.*, 2016). Entretanto, moléculas muito solúveis tendem a ser biodegradadas mais rapidamente no solo e na água (Gevao *et al.*, 2000; Pereira *et al.*, 2016).

A constante da Lei de Henry (KH), juntamente com a PV mostra a tendência do agrotóxico a volatilizar ou permanecer na fase aquosa, entretanto, o KH pode ser difícil de ser medido (Cabrera; Costa; Primel, 2008). Pereira *et al.* (2016) citam estudos que verificaram perdas de agrotóxicos devido à volatilização de 80% a 90% alguns dias após a aplicação sob condições climáticas não favoráveis. Já o tempo

de meia vida ($t_{1/2}$) é usado para determinar os efeitos ambientais relacionados à volatilização, potencial de lixiviação e características de degradação de vários compostos químicos (Cabrera; Costa; Primel, 2008).

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) relaciona as propriedades hidrofílicas e lipofílicas, demonstrando a tendência à bioconcentração destes compostos, podendo ser usado na identificação de agrotóxicos que podem ser transportados via cadeia alimentar (Cabrera; Costa; Primel, 2008) e conseqüentemente removidos da água. Agrotóxicos lipofílicos e apolares com valores de K_{ow} superiores a 10.000 ($\log 4$) têm grande potencial de bioacumulação em invertebrados do solo, alguns tecidos vegetais, materiais orgânicos degradados e matéria orgânica (Pereira *et al.*, 2016). Como já mencionado anteriormente, a solubilidade também está relacionada ao K_{ow} , pois a bioacumulação aumenta com a diminuição da solubilidade. O Quadro 1 traz algumas propriedades físico-químicas de alguns agrotóxicos.

Segundo Boithias *et al.* (2014), os agrotóxicos podem ser transportados em solução ou ligados à matéria suspensa, dependendo do K_{oc} . Assim, os agrotóxicos dissolvidos são transportados para as águas superficiais através do escoamento superficial e subsuperficial, enquanto os agrotóxicos sorvidos são transportados apenas pelo escoamento superficial (Boithias *et al.*, 2014). Stehle e Schulz (2015) mencionam estudos empíricos que sugerem que as menores perdas de escoamento para as águas superficiais ocorrem para compostos fortemente sorvidos. Segundo Souza *et al.* (2020), agrotóxicos aplicados em plantações, especialmente aqueles aplicados através da pulverização, podem ainda ser transportados por grandes distâncias através da sua volatilização, condensação na atmosfera, transporte e precipitação em conjunto com a chuva. Este processo tende a ser mais pronunciado em países com clima tropical (Souza *et al.*, 2020), uma vez que a PV é fortemente dependente (geralmente não linearmente) da temperatura (Pereira *et al.*, 2016).

Quadro 1 - Propriedades físico-químicas, toxicidade e mobilidade de alguns agrotóxicos.

Agrotóxico (princípio ativo)	Ecotoxicidade	S (mg L ⁻¹)	K _{oc}	PV (mPa)	Log K _{ow}	t _{1/2} (dias)	Comportamento
2,4-D	Moderada	24.300 (alta)	39,3	0,009 (baixa)	-0,82 (baixo)	1,2 – 94,6 (solo; 7,7 (água))	Móvel; Alta lixiviabilidade
Bentazona	Moderada	7.112 (alta)	55,3	0,17 (baixa)	-0,46 (baixo)	8 – 35 (solo); 80 (água)	Móvel; Lixiviabilidade moderada
Pirazosulfurom-etílico	Moderada	14,5 (baixa)	154	0,0147 (baixa)	3,16 (alto)	10 – 28 (solo)	Mobilidade moderada; Lixiviabilidade moderada
Penoxsulam	Moderada	408 (moderada)	73,2	2,49 x 10 ⁻¹¹ (baixa)	-0,602 (baixo)	10,4 – 90,9 (solo)	Móvel; Baixa lixiviabilidade
Metsulfuron-metílico	Moderada	2.790 (alta)	ND	1,0 x 10 ⁻⁶ (baixa)	-1,87 (baixo)	6,4 – 48,8 (solo); 115 (água)	Muito móvel; Alta lixiviabilidade
Atrazina	Moderada	35 (baixa)	100	0,039 (baixa)	2,7 (moderado)	6 - 180 (solo)	Mobilidade moderada; Lixiviabilidade moderada
Clomazone	Moderada	1.212 (alta)	300	27 (alta)	2,58 (baixo)	6,3 - 145,7 (solo)	Mobilidade moderada; Lixiviabilidade moderada
Imazapique	Moderada	2.230 (alta)	137	0,01 (baixa)	0,393 (baixo)	31 – 410 (solo)	Persistente; Alta lixiviabilidade; Mobilidade moderada
Simazina	Moderada	5 (baixa)	130	0,00081 (baixa)	2,3 (baixo)	27 – 102 (solo); 46 (água)	Moderadamente persistente; Mobilidade moderada; Lixiviabilidade moderada; Médio potencial para transporte ligado a partículas
Imazetapir	Moderada	1.400 (alta)	52	1,33 x 10 ⁻² (baixa)	1,49 (baixo)	14 – 900 (solo)	Móvel; Alta lixiviabilidade
Ciproconazol	Alta	93 (moderada)	364	0,026 (baixa)	3,09 (alto)	44,9 – 501,2 (solo)	Mobilidade moderada; Persistente; Alta lixiviabilidade
Difenoconazol	Alta	15 (baixa)	ND	3,33 x 10 ⁻⁵ (baixa)	4,36 (alto)	20 – 456 (solo); 2,8 (água)	Ligeiramente móvel; Baixa lixiviabilidade; Alto potencial para transporte ligado a partículas
Epoxiconazol	Alta	7,1 (baixa)	ND	3.5 x 10 ⁻⁴ (baixa)	3,3 (alto)	0,75 – 1.000 (solo); 1.000 (água)	Moderadamente persistente; Ligeiramente móvel; Lixiviabilidade moderada; Médio potencial para transporte ligado a partículas

Agrotóxico (princípio ativo)	Ecotoxicidade	S (mg L ⁻¹)	K _{oc}	PV (mPa)	Log K _{ow}	t _{1/2} (dias)	Comportamento
Tebuconazol	Alta	36 (baixa)	ND	1,3 x 10 ⁻³ (baixa)	3,7 (alto)	25,8 – 610 (solo); 42,6 (água)	Moderadamente persistente; Ligeiramente móvel; Lixiviabilidade moderada; Médio potencial para transporte ligado a partículas
Propiconazol	Moderada	150 (moderada)	1.086	0,056 (baixa)	3,72 (alto)	15,3 – 115 (solo); 6 (água)	Moderadamente persistente; Ligeiramente móvel; Baixa lixiviabilidade; Médio potencial para transporte ligado a partículas
Azoxistrobina	Moderada	6,7 (baixa)	589	1,1 x 10 ⁻⁷ (baixa)	2,5 (baixo)	35,2 – 261,9 (solo); 6,1 (água)	Ligeiramente a moderadamente móvel; Persistente; Alta lixiviabilidade
Piraclostrobina	Alta	1,9 (baixa)	9.304	2,6 x 10 ⁻⁵ (baixa)	3,99 (alto)	4,2 – 181 (solo); 2 (água)	Não móvel; Moderadamente persistente; Baixa lixiviabilidade; Médio potencial para transporte ligado a partículas
Trifloxistrobina	Alta	0,61 (baixa)	ND	3,4 x 10 ⁻³ (baixa)	4,5 (alto)	0,13 – 2,83 (solo); 1,1 (água)	Ligeiramente móvel; Baixa lixiviabilidade; Alto potencial para transporte ligado a partículas
Fipronil	Alta	3,78 (baixa)	ND	0,002 (baixa)	3,75 (alto)	5,6 – 346 (solo); 54 (água)	Moderadamente persistente; Ligeiramente móvel; Lixiviabilidade moderada; Médio potencial para transporte ligado a partículas
Pirimicarbe	Alta	3.100 (alta)	ND	0,43 (baixa)	1,7 (baixo)	5,5 – 274 (solo); 29,6 (água)	Mobilidade moderada; Baixa lixiviabilidade
Malationa	Alta	148 (moderada)	1.800	3,1 (baixa)	2,75 (moderado)	0,1 – 1 (solo); 0,4 (água)	Ligeiramente móvel; Baixa lixiviabilidade; Não persistente
Profenofós	Alta	28 (baixa)	2.016	2,53 (baixa)	1,7 (baixo)	1 – 7 (solo)	Ligeiramente móvel; Baixa lixiviabilidade; Não persistente no solo; Médio potencial para transporte ligado a partículas
Carbofurano	Alta	322 (moderada)	ND	0,08 (baixa)	1,8 (baixo)	1,3 – 60 (solo); 6,1 (água)	Mobilidade moderada; Lixiviabilidade moderada
Tiametoxan	Alta	4.100 (alta)	56,2	6,6 x 10 ⁻⁶ (baixa)	-0,13 (baixo)	7 – 233 (solo); 30,6 (água)	Móvel; Alta lixiviabilidade

Fonte: IUPAC (2024). S: Solubilidade em água a 20 °C; K_{oc}: Coeficiente de sorção normalizado pelo carbono orgânico; PV: Pressão de vapor;

K_{ow}: coeficiente de partição octanol/água em pH = 7 e 20° C; t_{1/2}: Tempo de meia vida; ND: Não disponível.

Szöcs *et al.* (2017) avaliaram que o quociente de risco por contaminação de agrotóxicos era 43% maior quando as amostras de água eram coletadas após eventos de chuva. Desta forma, concluíram que o escoamento superficial é uma importante via de entrada de agrotóxicos em cursos d'água em larga escala. Boithias *et al.* (2014) concluíram que os resultados do seu estudo sugeriam que o tempo entre a aplicação de agrotóxicos e a primeira chuva é um fator determinante mais significativo da transferência para as águas superficiais de moléculas de baixo k_{ow} do que de alto k_{ow} . Concluíram também que a concentração de agrotóxicos em corpos hídricos é uma combinação de padrões espaciais e temporais e dose de aplicação, além de propriedades específicas do composto, como meia-vida e hidrofobicidade.

Pequenos córregos tendem a ter um alto risco de contaminação por agrotóxicos, amplificado em eventos de chuva, caso haja áreas agrícolas adjacentes, dado o seu baixo potencial de diluição (Szöcs *et al.*, 2017; Halbach *et al.*, 2021). Szöcs *et al.* (2017) encontraram concentrações de agrotóxicos acima das concentrações regulatórias aceitáveis em 25,5% e um quociente de risco significativo em 54% dos pontos de amostragem de água em pequenos cursos d'água da Alemanha, sendo que em 45,9% das amostras mais de um composto foi quantificado com um máximo de 54 compostos em uma amostra.

Cabrera, Costa, Primel (2008) verificaram que na região de Rio Grande (RS), os agrotóxicos atrazina, carbofurano, clomazona, linurom, metsulfurom-metílico, molinato e glifosato têm alto potencial de poluição nas águas superficiais e subterrâneas. Já os agrotóxicos pendimetalina, tiram, 2,4-D, bisbiribaque sódico, carboxina, parationa-metílica, propanil e tebuconazol foram classificados como contaminantes em potencial somente das águas subterrâneas, pois possuem tendência a lixiviar.

Além da água, os agrotóxicos também podem se acumular nos sedimentos dos cursos d'água. Também podem adentrar os corpos hídricos superficiais adsorvidos às partículas de sedimentos transportadas do solo por processos erosivos associados ao escoamento superficial. Os sedimentos refletem as condições de exposição em períodos de tempo mais longos em comparação com as amostras de água (Stehle; Schulz, 2015). Conforme Stehle e Schulz (2015), os agrotóxicos que ficam sorvidos em sedimentos são provavelmente os que possuem alta hidrofobicidade e uma vez ligados às partículas que compõem o sedimento, implicam em riscos de longo prazo para organismos bentônicos. Na bacia

hidrográfica do Lajeado Tacongava, na Serra Gaúcha, Chiarello *et al.* (2017) obtiveram concentrações de resíduos de agrotóxicos superiores nos sedimentos em relação à água superficial.

Em um estudo na região do Baixo Jaguaribe (CE), Milhome *et al.* (2009) verificaram que os agrotóxicos atrazina, imidacloprida, metolaclo, nicosulfuron, tiametoxam, azoxistrobina, 2,4-D, metamidofós, propiconazol e triazofós têm alto potencial de contaminação para águas subterrâneas. Nas águas superficiais, estes autores, utilizando os métodos *screening* da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA, do inglês *Environmental Protection Agency*) e o índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (GUS, do inglês *Groundwater Ubiquity Score*), consideraram os compostos clorpirifós, difenoconazol, paraquat e propiconazol como tendo alto potencial contaminante, podendo ser transportados dissolvidos em água ou associados ao sedimento. Cipermetrina, endossulfan e esfenvalerato também apresentaram alto risco de contaminação de águas superficiais pelo transporte associado ao sedimento e os agrotóxicos atrazina, azoxistrobina, fenitrotion, imidacloprida, lambda cialotrina, metolaclo, paration metil, tiametoxam e triazofós, por transporte dissolvido em água (Milhome *et al.*, 2009).

Nas águas subterrâneas, a principal via de entrada dos agrotóxicos aplicados em plantações se dá através da recarga de água contaminada pela infiltração. Hartmann *et al.* (2021) destacaram cinco conjuntos de processos que podem fazer com que poluentes se infiltrando no solo sofram atenuação no caminho até as águas subterrâneas, são eles: i) longos tempos de viagem, bem como processos de dispersão e difusão, especialmente em aquíferos profundos; ii) mistura com águas não poluídas no caminho, durante o processo de infiltração; iii) mistura com águas menos poluídas no caminho; iv) sorção para colóides imóveis ou superfícies de partículas do solo, e/ou; v) remoção ou retardo do poluente durante o fluxo lateral da água subterrânea em direção a um poço. Além disso, as meias-vidas dos poluentes podem variar bastante dependendo da umidade, temperatura e condições redox na zona insaturada (Hartmann *et al.*, 2021).

Browne *et al.* (2021) verificaram que em condições ambientais similares, o tiametoxam pode ser liberado da camada superficial do solo antes e de uma forma mais gradual do que a clotianidina. Isto corrobora a ideia de que cada composto apresenta um comportamento diferente no meio ambiente.

A recarga pontual é, segundo Hartmann *et al.* (2021), o fator mais importante para o rápido trânsito de água da superfície para as águas subterrâneas. Estes mesmos autores afirmam que o rápido fluxo da superfície para a água subterrânea aumenta o risco da contaminação desta, para poluentes de diversas meias-vida. Os poluentes das águas subterrâneas estudados por estes autores demonstraram as maiores taxas de recarga em locais onde o solo é pouco espesso ou há a exposição de rochas na superfície, o que facilita o movimento dos poluentes para a água subterrânea. Estes autores também encontraram uma forte correlação entre frações de recarga rápida e o número médio de eventos de chuva por ano, bem como a precipitação média anual.

Browne *et al.* (2021) verificaram que o transporte do tiametoxam através de fraturas de rochas cristalinas é bastante eficiente. O tiametoxam é um agrotóxico de alta solubilidade e de relativamente baixo K_{oc} e por isso não tende a se aderir às partículas do solo, mas sim a lixiviar logo após a aplicação (Browne *et al.*, 2021). Sendo assim, o que controla a liberação deste composto é a permeabilidade e a espessura do solo sobre o qual ele é aplicado. Caso não haja fraturas na rocha cristalina abaixo do solo, o composto tenderá a se mover horizontalmente na interface rocha/solo até encontrar uma fratura, o que pode atrasar o acesso deste agrotóxico ao aquífero fissural (Browne *et al.*, 2021). Estes autores também relatam que estudos prévios verificaram que contaminantes se movem rapidamente em sistemas aquíferos fissurais de rocha cristalina, na ordem de horas.

Caso atinjam um aquífero, os agrotóxicos tenderão a se mover de acordo com o fluxo da água subterrânea, especialmente aqueles com alta solubilidade. Em aquíferos fissurais de rochas cristalinas, como o basalto, o armazenamento e o fluxo da água se dá através de fraturas e fissuras intercomunicadas na rocha, que podem possuir aberturas inferiores a 300 μm (Lucas; Cantareira; Wendland, 2019). Rochas cristalinas são praticamente impermeáveis, o basalto por exemplo, possui uma permeabilidade intrínseca à água muito baixa, entre 10^{-15} e 10^{-18} m^2 (Heap *et al.*, 2018). A permeabilidade nas fraturas é muito maior e, portanto, o fluxo d'água através da matriz da rocha basáltica é praticamente inexistente.

Portanto, em um aquífero fissural, os solutos são transportados através das fraturas e outras descontinuidades na rocha. Lucas, Cantareira, Wendland (2019) verificaram que à medida que a vazão do fluxo aumenta em uma rocha fraturada, o tempo de residência média dos solutos diminui. Nos aquíferos fissurais, onde as

fraturas e descontinuidades apresentam aberturas muito heterogêneas, o fluxo da água, e conseqüentemente de solutos, pode ocorrer através de caminhos preferenciais através das fraturas, processo conhecido como canalização de fluxo (*channelling flow*). Trata-se de um fenômeno comumente observado neste tipo de aquífero, onde o fluxo de fluidos é restrito principalmente a fraturas interconectadas altamente transmissivas cercadas por uma matriz rochosa de baixa permeabilidade (Hyman, 2020).

Ainda devido à heterogeneidade espacial e temporal dos aquíferos fissurais, os solutos transportados pela água neles, em o que inclui agrotóxicos de alta solubilidade, também podem sofrer o chamado efeito de cauda (*tailing effect*), quando algumas partículas de soluto ficam presas e/ou se movem através de zonas de baixa condutividade hidráulica (Becker; Shapiro, 2000; Lucas; Cantareira; Wendland, 2019). Essas partículas permanecem no aquífero e tendem a fluir aos poucos.

Uma vez contaminados por agrotóxicos, os aquíferos podem gerar fluxos baixos, porém contínuos de água contaminada para as águas superficiais (Fenner *et al.*, 2013). Sendo assim, o entendimento do funcionamento dos sistemas de fluxo de água subterrânea e as suas interações com as águas superficiais em uma bacia hidrográfica, em conjunto com o conhecimento acerca do comportamento físico-químico de contaminantes, ajuda a entender e até prever o movimento destes pelos corpos hídricos.

2.6 DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS

Agrotóxicos não absorvidos pelas plantas ficarão retidos no solo ou sujeitos à degradação para outras formas químicas (Syafrudin *et al.*, 2021). Em áreas terrestres, podem estar sujeitos a alguns processos, incluindo degradação biótica e abiótica, volatilização da superfície da planta e do solo, infiltração e lixiviação (Boithias *et al.*, 2014). A degradação de agrotóxicos envolve tanto processos de transformação bióticos, mediados por microrganismos ou plantas, quanto processos abióticos, como reações químicas e fotoquímicas, e também os processos de hidrólise e de oxidação (Cabrera; Costa; Primel, 2008; Pereira *et al.*, 2016; Syafrudin *et al.*, 2021). Como a maioria dos agrotóxicos são compostos orgânicos, eles

normalmente sofrem degradação através de reações microbianas, fotoquímicas ou químicas (Syafrudin *et al.*, 2021).

A fotólise (degradação através da luz solar), segundo Pereira *et al.* (2016), seria a forma de degradação mais importante para os agrotóxicos. Algumas reações de transformação de agrotóxicos, particularmente substituições, podem ocorrer tanto biótica quanto abioticamente, mas normalmente taxas mais altas são observadas para reações catalisadas por enzimas (Fenner *et al.*, 2013; Ortiz-Hernández *et al.*, 2013). Entretanto, alguns compostos com alta persistência (baixa taxa de degradação) podem permanecer no ambiente sem sofrer qualquer alteração (Cabrera; Costa; Primel, 2008) e segundo Pereira *et al.* (2016), quanto mais móvel e persistente for uma molécula, maior será o seu potencial de infiltração e lixiviação e, portanto, maior será o seu potencial para contaminar águas subterrâneas e superficiais.

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) de um agrotóxico é uma medida de sua persistência no solo ou na água. Os agrotóxicos com baixa taxa de biodegradação têm $t_{1/2}$ longa e tendem a persistir no ambiente, potencialmente contaminando as fontes de água (Syafrudin *et al.*, 2021). Conforme Pereira *et al.* (2016), a determinação dos valores de $t_{1/2}$ é fortemente influenciada pelas condições ambientais (solo, localização, clima, atividade biológica), sendo impossível registrar um tempo de meia-vida único e confiável. Ainda conforme estes autores, a melhor abordagem seria assumir condições ambientais médias e sugerir uma classificação semiquantitativa das meias-vidas em grupos ou intervalos ou determinar o $t_{1/2}$ nas condições normais na região onde o composto é utilizado.

Os processos de transformação que um determinado agrotóxico sofre é determinado por sua afinidade estrutural com tipos específicos de transformação e pelas condições ambientais a que está exposto como resultado de seu comportamento de distribuição e transporte (Fenner *et al.*, 2013). Segundo Fenner *et al.* (2013), gradientes redox em solos, sedimentos ou aquíferos geralmente determinam quais transformações bióticas e/ou abióticas podem ocorrer. A degradação fotoquímica é restrita a compartimentos ambientais expostos à luz solar, tais como os metros mais superficiais da coluna d'água de corpos hídricos superficiais e as superfícies de plantas e de solo.

As reações químicas também podem prevalecer em compartimentos onde não há luz solar, como águas subterrâneas, que podem possuir tempos de retenção

hidráulicos da ordem de anos ou mais e onde as densidades de biomassa são menores devido à remoção quase completa do carbono orgânico assimilável (Fenner *et al.*, 2013). O meio em que o composto se encontra proverá as possibilidades de reações químicas para a degradação deste. A degradação destes compostos também pode ocorrer durante o armazenamento, dentro da embalagem (Miller *et al.*, 2020).

A biodegradação é geralmente reconhecida como a rota mais importante de degradação de agrotóxicos em termos de balanço de massa, porém em concentrações residuais este processo pode não ocorrer (Fenner *et al.*, 2013). Alguns compostos podem não sofrer biodegradação, podendo sofrer outros processos abióticos ou serem recalcitrantes. Para alguns compostos, condições específicas como pH alcalino ou um ambiente redutor combinados com a formação *in situ* de catalisadores abióticos podem ser importantes (Fenner *et al.*, 2013). A hidrólise é um processo de degradação que introduz um grupo hidroxila na molécula inicial tornando a substância resultante geralmente mais suscetível a possível biodegradação e fotólise e tornando o composto solúvel em água, reduzindo, portanto, o potencial de bioconcentração e a toxicidade (Pereira *et al.*, 2016).

Em águas superficiais, a degradação fotoquímica (fotólise), a partir da luz ultravioleta, pode ser uma das principais rotas de degradação de agrotóxicos. O tamanho de um curso d'água deve interferir neste processo, uma vez que cursos d'água pequenos e com mata ciliar bem desenvolvida são quase que totalmente sombreados durante todo o dia, o que não ocorre em cursos d'água maiores, onde a sombra da mata ciliar não atinge toda a superfície da água durante o dia inteiro. A falta de sombra tem efeito também na temperatura da água, que tende a aumentar conforme o tamanho do curso d'água (Lorenz *et al.*, 2017), o que também pode afetar as reações de degradação na água.

As estratégias atualmente utilizadas para identificar diretamente a transformação de agrotóxicos na natureza dependem da detecção do desaparecimento do composto original, detecção de produtos de transformação conhecidos (metabólitos) ou evidências de um potencial de transformação intrínseco em um determinado ambiente (Fenner *et al.*, 2013). No estudo de Hartmann *et al.* (2021), o grande número de não detecções de agrotóxicos nas amostras foi atribuído à degradação adicional nas águas subterrâneas, mistura com água limpa, sorção ou remoção. Análises geoquímicas de pH, potencial redox, íons dissolvidos,

entre outras, são rotineiramente aplicados para detectar condições que são propícias a certas transformações bióticas e abióticas de agrotóxicos (Fenner *et al.*, 2013).

Os processos de degradação de agrotóxicos produzem metabólitos, produtos finais inorgânicos que podem ter toxicidade inferior ou superior à do composto original (Syafudin *et al.*, 2021). Segundo Fenner *et al.* (2013), metabólitos relevantes para as águas subterrâneas são aqueles que podem atingir as águas subterrâneas em concentrações acima de 0,1 mg L⁻¹ e apresentam a mesma toxicidade que o composto original. Embora pouco estudada, a ocorrência de metabólitos de agrotóxicos pode representar um perigo maior que o composto original (Miller *et al.*, 2020). Miller *et al.* (2020) verificaram que os metabólitos do fipronil são tão difundidos nos cursos d'água por eles amostrados quanto o composto original e são igualmente ou mais tóxicos, como no caso da fipronil sulfona, avaliada como sendo mais tóxica que o composto original.

Além da toxicidade, a concentração também pode ser maior que o composto original. Em seu estudo na Alemanha, Halbach *et al.* (2021) verificaram que as concentrações médias de alguns metabólitos em cursos d'água de pequeno porte foram duas a três ordens de grandeza superiores às de seus compostos originais, mas não eram influenciadas pela chuva, ao contrário dos compostos originais. Isto foi atribuído ao fato de que a formação de metabólitos leva tempo, de modo que sua ocorrência em águas superficiais está menos ligada ao período de aplicação de suas substâncias parentais. Os metabólitos em geral também são mais móveis em subsuperfície do que na superfície.

Embora os químicos geralmente possam prever a reatividade intrínseca de um agrotóxico a partir de sua estrutura molecular, sua capacidade de prever ou interpretar quantitativamente a degradação sob condições reais de campo ainda é limitada (Fenner *et al.*, 2013). Fenner *et al.* (2013) também destacam que pesquisas futuras deveriam focar na degradação de agrotóxicos em baixas concentrações e em ambientes com poucos nutrientes encontrados nas águas subterrâneas. Estudos acerca da contaminação de águas por agrotóxicos devem, portanto, levar em consideração a possibilidade de degradação destes compostos quando não detectados, bem como os efeitos ecológicos de seus metabólitos.

2.7 HIDROGEOQUÍMICA E O FLUXO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

O fluxo da água nos aquíferos e suas interações com o ciclo hidrológico são geralmente complexos, especialmente quando envolvem aquíferos fissurais com alta heterogeneidade e anisotropia. Uma forma de buscar entender o fluxo da água subterrânea é através de métodos hidrogeoquímicos. Segundo Pan *et al.* (2019), processos gerados pelo fluxo dentro dos aquíferos podem resultar em composições geoquímicas distintas das águas subterrâneas, o que pode contribuir fundamentalmente para a compreensão do sistema de fluxo das águas subterrâneas. Glynn e Plummer (2005) também reiteraram isso, ao afirmar que as reações geoquímicas ao longo do caminho do fluxo das águas subterrâneas podem levar a variações regionais na composição da água que evoluem na direção do fluxo.

A concentração das espécies naturais dissolvidas nas águas subterrâneas é função, principalmente, do intemperismo e da dissolução de minerais como os carbonatos e silicatos durante a interação da água com as rochas (Forgiarini *et al.*, 2011). De forma geral, quanto mais tempo a água permanece em contato com materiais solúveis do aquífero, maior será o conteúdo de sólidos totais dissolvidos. As características hidroquímicas da água subterrânea podem ser alteradas também por misturas de águas de diferentes aquíferos, especialmente em zonas de interação entre dois ou mais aquíferos.

As fontes de água que entram nos sistemas de águas subterrâneas também podem ser distinguidas com base na presença ou na concentração de constituintes inertes ou traçadores. No entanto, Glynn e Plummer (2005) atentam para o fato de que a extração de fluxo e informações hidrológicas de observações geoquímicas requer a compreensão da reatividade aquosa dos materiais do aquífero e da distribuição espacial e temporal da recarga (Glynn; Plummer, 2005).

Pan *et al.* (2019) ressaltam que, do ponto de vista hidráulico, o grau de interação água-rocha depende do percurso do fluxo e do tempo de residência das águas subterrâneas. Vários processos geoquímicos que levam a águas subterrâneas com diferentes características hidroquímicas ocorrem e/ou podem ocorrer no caminho entre áreas de recarga e de descarga. O intemperismo da rocha e o efeito da lixiviação ocasionam a transferência de minerais rochosos para as águas subterrâneas durante a interação água-rocha, resultando na perda fracionada

dos constituintes solúveis e na adição de um novo componente às águas subterrâneas (Pan *et al.*, 2019).

O equilíbrio termodinâmico, definido como um estado estacionário reativo entre uma fase aquosa e uma fase sólida (minerais da rocha), também pode ter um efeito importante na química natural da água (Glynn; Plummer, 2005; Hem, 1985). Carbonatos, silicatos primários, argilas e minerais sulfetados, troca iônica e reações de carbono orgânico desempenham papéis importantes na condução da evolução química das águas subterrâneas (Glynn; Plummer, 2005).

Glynn e Plummer (2005) ressaltam que a maioria dos minerais que não possuem solubilidade elevada, como o plagioclásio, a biotita e outros silicatos primários, não reagem ao equilíbrio, mas ainda podem ter um efeito importante na química natural da água. A albita, o mineral do extremo sódico da série dos plagioclásios, por exemplo, tem um processo de dissolução essencialmente irreversível (Hem, 1985). Já um pequeno número de minerais, geralmente de solubilidade relativamente elevada, como calcita, gipsita, halita e fluorita, parece comportar-se reversivelmente em sistemas naturais (Glynn; Plummer, 2005). O basalto, no qual alguns aquíferos fissurais são constituídos, é uma rocha máfica predominantemente composta por silicatos ricos em magnésio e ferro, tendo como minerais essenciais a augita e o plagioclásio e como mineral acessório a olivina.

Nas águas subterrâneas, a maioria das substâncias dissolvidas se encontra em estado iônico e os íons mais comuns são os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ e os ânions HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- e SO_4^{2-} (Custodio; Llamas, 1983; Piper 1944). A partir disso, na primeira metade do século XX, foram propostos os diagramas trilineares para interpretação da evolução de águas naturais. Hem (1985) considera os diagramas trilineares, como os propostos por Hill (1940), Piper (1944) e Durov (1948), ferramentas úteis na interpretação da análise química da água.

O diagrama de Piper (Piper, 1944), segundo Pan *et al.* (2019), é largamente utilizado para inferir a evolução hidroquímica da água. Também pode ser utilizado para testar grupos de análises de água para determinar se uma determinada água pode ser uma simples mistura de outras para as quais há análises disponíveis ou se é afetada pela solução ou precipitação de um único sal (Hem, 1985; Piper, 1944).

Proposto inicialmente em 1944, este método gráfico é baseado nos diagramas propostos por Hill (1940) e Langelier e Ludwig (1942). Piper (1944) descreveu o diagrama como sendo composto por três campos distintos para

plotagem, dois campos triangulares com leituras de escalas percentuais em 50 partes e um campo intermediário em forma de diamante com escalas lendo em 100 partes. Em um dos campos triangulares, os valores percentuais de reação dos três grupos de cátions (Ca, Mg e Na) são plotados como um único ponto de acordo com coordenadas trilineares convencionais. Os três grupos de ânions (HCO_3 , SO_4 e Cl) são plotados da mesma forma no campo triangular no canto inferior direito. Assim, dois pontos no diagrama - um em cada um dos dois campos triangulares - indicam as concentrações relativas dos vários constituintes dissolvidos de uma água natural (Piper, 1944).

Posteriormente, Back (1966) adaptou o diagrama de Piper para incluir a classificação das águas em *fácies* hidroquímicas com base em seus íons dominantes. *Fácies* hidroquímicas são zonas individualizáveis cujas concentrações de cátions e ânions podem ser adscritas a categorias de composição química definida (Freeze; Cherry, 1979). Outra mudança em relação ao diagrama originalmente proposto que foi incorporada ao longo dos anos foi a plotagem da soma de K com Na em um dos diagramas triangulares e de CO_3 com HCO_3 no outro.

O diagrama de Stiff, proposto por Stiff (1951), fornece uma rápida comparação visual das análises químicas unitárias (Freeze; Cherry, 1979) e é normalmente utilizado em conjunto com o método estatístico da análise hierárquica de agrupamentos (HCA, do inglês *hierarchical clustering analysis*), para demonstrar e analisar a média das concentrações de íons para cada aglomerado de águas. Consiste em um polígono criado a partir de três (ou quatro) eixos horizontais paralelos que se estendem em ambos os lados de um eixo vertical zero, onde são plotados os cátions (esquerda) e os ânions (direita) (Güler *et al.*, 2002; Stiff, 1951). O diagrama de Stiff geralmente é plotado sem o eixo rotulado e é útil para fazer comparações visuais de águas com características diferentes, pois os padrões tendem a manter sua forma após a concentração ou a diluição, permitindo-se traçar visualmente os caminhos do fluxo em mapas (Güler *et al.*, 2002).

Este diagrama mostra a semelhança e a diferença de composição química entre amostras únicas ou aglomerados, cuja forma revela as proporções relativas dos íons principais e cujo tamanho mostra a concentração total (Pan *et al.*, 2019). Pan *et al.* (2019) também consideram a HCA uma forma eficaz de classificar as águas subterrâneas com base em composições hidrogeoquímicas semelhantes e que os processos hidrogeoquímicos dos grupos de águas subterrâneas identificados

podem ajudar a interpretar a relação entre a caracterização hidroquímica das águas subterrâneas e os caminhos de fluxo de diferentes sistemas. Montcoudiol, Molson, Lemieux (2015) verificaram que os agrupamentos hidroquímicos gerados pela HCA foram muito semelhantes à classificação das *fácies* hidroquímicas da metodologia proposta por Back (1966). Assim, estas duas metodologias funcionam em complementação e validação uma da outra.

Os resultados da HCA são exibidos como um dendrograma, a partir do qual os grupos químicos (ou *fácies* hidroquímicas) relacionados podem ser facilmente identificados. Güler *et al.* (2002) consideram a HCA mais eficiente que técnicas similares justamente em função do dendrograma, que não requer predeterminação do número final de agrupamentos. Estes autores também consideram que o uso da HCA em conjunto com uma técnica gráfica de múltiplas amostras, como o diagrama de Piper, oferece uma metodologia robusta com critérios consistentes e objetivos para classificar eficientemente um grande número de amostras de água com base em parâmetros químicos e físicos comuns.

Já o diagrama de Gibbs (Gibbs, 1970), demonstra as proporções de $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ e $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ *versus* sólidos totais dissolvidos (STD), sendo uma forma útil de identificar os mecanismos de gênese que controlam a química da água. As águas subterrâneas e superficiais podem ter um conjunto de cargas dissolvidas que refletem os efeitos dominantes do desgaste das rochas, da evaporação ou da precipitação, sendo estes os principais fatores que controlam a composição dos sais dissolvidos das águas do mundo (Gibbs, 1971; Pan *et al.*, 2019). No entanto, deve-se utilizar o diagrama de Gibbs para análise das águas subterrâneas com cautela, uma vez que o mesmo foi desenvolvido para águas superficiais e por isso pode não representar processos chave que controlam a evolução químicas das águas subterrâneas (Marandi; Shand, 2018).

O estudo de Craig (1961) demonstrou que o enriquecimento isotópico do oxigênio e do hidrogênio das águas do planeta que não sofreram evaporação excessiva, relativos à água do oceano, apresentou uma correlação linear em toda a faixa. Desde então, este método vem sendo utilizado em estudos hidrogeoquímicos com a finalidade de entender os processos de evolução das águas analisadas. Diferenças na composição química e isotópica têm sido utilizadas para rastrear a infiltração de águas superficiais, reconhecer fluxos entre aquíferos, definir áreas de

intrusão de água do mar e investigar taxas de recarga através de zonas profundas não saturadas (Glynn; Plummer, 2005).

Dentre os métodos hidrogeoquímicos, a caracterização hidrogeoquímica por multiparâmetros pode ser a mais importante na identificação de sistemas de fluxo de águas subterrâneas, considerando sua ampla e rotineira aplicação em investigações hidrogeológicas de campo (Pan *et al.*, 2019). A associação entre cátions e ânions tem sido usada para identificar a origem de solutos e rastrear o movimento através dos sistemas de água subterrânea (Glynn; Plummer, 2005). Brown *et al.* (2011) utilizaram a metodologia de Craig (1961), ou seja, os valores dos isótopos de oxigênio e hidrogênio em comparação com as linhas de água meteórica global e local, razões de $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$, análises de cátions e ânions, entre outros para avaliar o impacto do uso de fertilizantes na água subterrânea em um aquífero fissural basáltico nos Estados Unidos da América.

Pan *et al.* (2019) utilizaram métodos hidrogeoquímicos como os diagramas de Piper, Stiff, Gibbs, análise isotópica, entre outros, além do método estatístico da HCA para inferir o fluxo da água subterrânea. Já Montcoudiol, Molson, Lemieux (2015), utilizaram a HCA, análise fatorial, diagramas de Piper, Stiff e Gibbs, além da análise de elementos traço e íons principais para criar um modelo da evolução hidrogeoquímica identificando contaminações e fluxos da água subterrânea na região de Outaouais, no Canadá.

No contexto de aquíferos fraturados, Tweed *et al.* (2005) determinaram caminhos de fluxo de águas subterrâneas como uma medida qualitativa de tempos de residência em um sistema aquífero fraturado predominantemente formado por rochas vulcânicas na região sudeste da Austrália. Para isso utilizaram a metodologia de Craig (1961), o diagrama de Piper e outros métodos hidrogeoquímicos. Os autores ressaltaram a importância do estudo para avaliação da vulnerabilidade do sistema aquífero. Catania e Reading (2023), também na Austrália, utilizaram análises estatísticas multivariadas, incluindo a HCA, diagramas de Piper e de Gibbs, análise isotópica segundo a metodologia introduzida por Craig (1961), além de medidas de pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e potencial redox para entender a evolução hidrogeoquímica em sistemas aquíferos fraturados de rocha basáltica.

Pan *et al.* (2019) afirmaram que a geoquímica das águas subterrâneas de poços de diferentes profundidades, interpretada dentro do quadro hidrogeológico

predominante, pode identificar adequadamente a presença de diferentes sistemas de fluxo. No entanto, os mesmos autores ressaltam que ainda continua a ser um desafio integrar estes dados hidrogeoquímicos heterogêneos numa interpretação coerente, e não existe nenhuma metodologia amplamente aceita para tal integração de dados. Apesar disso, mesmo métodos de análise hidrogeoquímica básicos, como os demonstrados aqui, podem ajudar substancialmente no entendimento dos sistemas de fluxo de águas subterrâneas e superficiais e, conseqüentemente, no entendimento do transporte de contaminantes, como os resíduos de agrotóxicos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção encontra-se descrita a área de estudo, com informações acerca do meio físico e do uso do solo na mesma. Sequencialmente são descritos os materiais, equipamentos e as metodologias utilizadas para as análises.

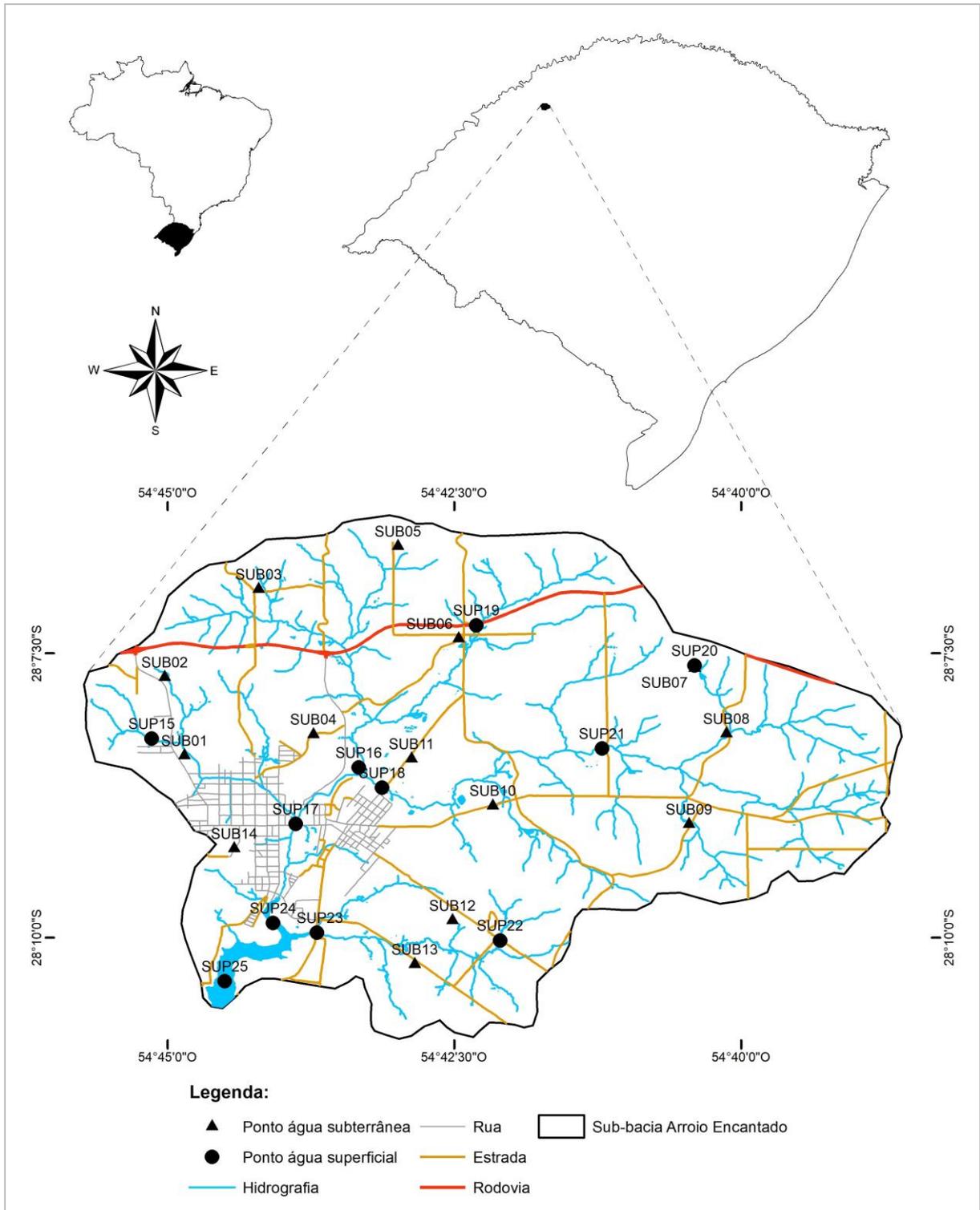
3.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreendeu a sub-bacia hidrográfica do Arroio Encantado, situada nos municípios de Cerro Largo e Guarani das Missões, na região noroeste do Rio Grande do Sul (Figura 1). Pertence à bacia hidrográfica do Rio Ijuí, do qual é afluente direto da margem direita. A bacia hidrográfica do Rio Ijuí, por sua vez, está situada na margem esquerda do Rio Uruguai, do qual também é um afluente direto (Schuster; Scottá; Paranhos, 2020). A área delimitada a partir dos dados de Hasenack e Weber (2010) para a sub-bacia hidrográfica do Arroio Encantado possui aproximadamente 63,5 km² com cerca de 125 km de comprimento de canais fluviais intermitentes e perenes.

O principal curso d'água é o Arroio Encantado que, conforme os dados de Hasenack e Weber (2010), nasce na porção leste e tem sua foz na porção sul da sub-bacia. Outros cursos d'água importantes são o Arroio Marreca, que nasce na porção norte e o Arroio Clarimundo, que nasce na porção noroeste da sub-bacia, sendo ambos afluentes da margem direita do Arroio Encantado. O Arroio Clarimundo, com exceção de uma pequena porção na área de nascente, tem seu curso na área urbanizada do município de Cerro Largo (Hasenack; Weber, 2010; Projeto Mapbiomas, 2024).

Os cursos d'água da sub-bacia apresentam um padrão de drenagem dendrítico. A maior parte destes cursos d'água possui largura de canal inferior a 10 metros, exceto pela região da foz do Arroio Encantado que, afetada pelo represamento do Rio Ijuí pela UHE Passo São José, possui uma largura de canal muito maior (chegando até cerca de 440 metros) e também passando de um ambiente lótico para um ambiente semi lântico (Figura 1). A espessura da coluna d'água também aumenta consideravelmente nesta porção do curso d'água.

Figura 1 - Localização da área de estudo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.1 Geologia e solos da sub-bacia do Arroio Encantado

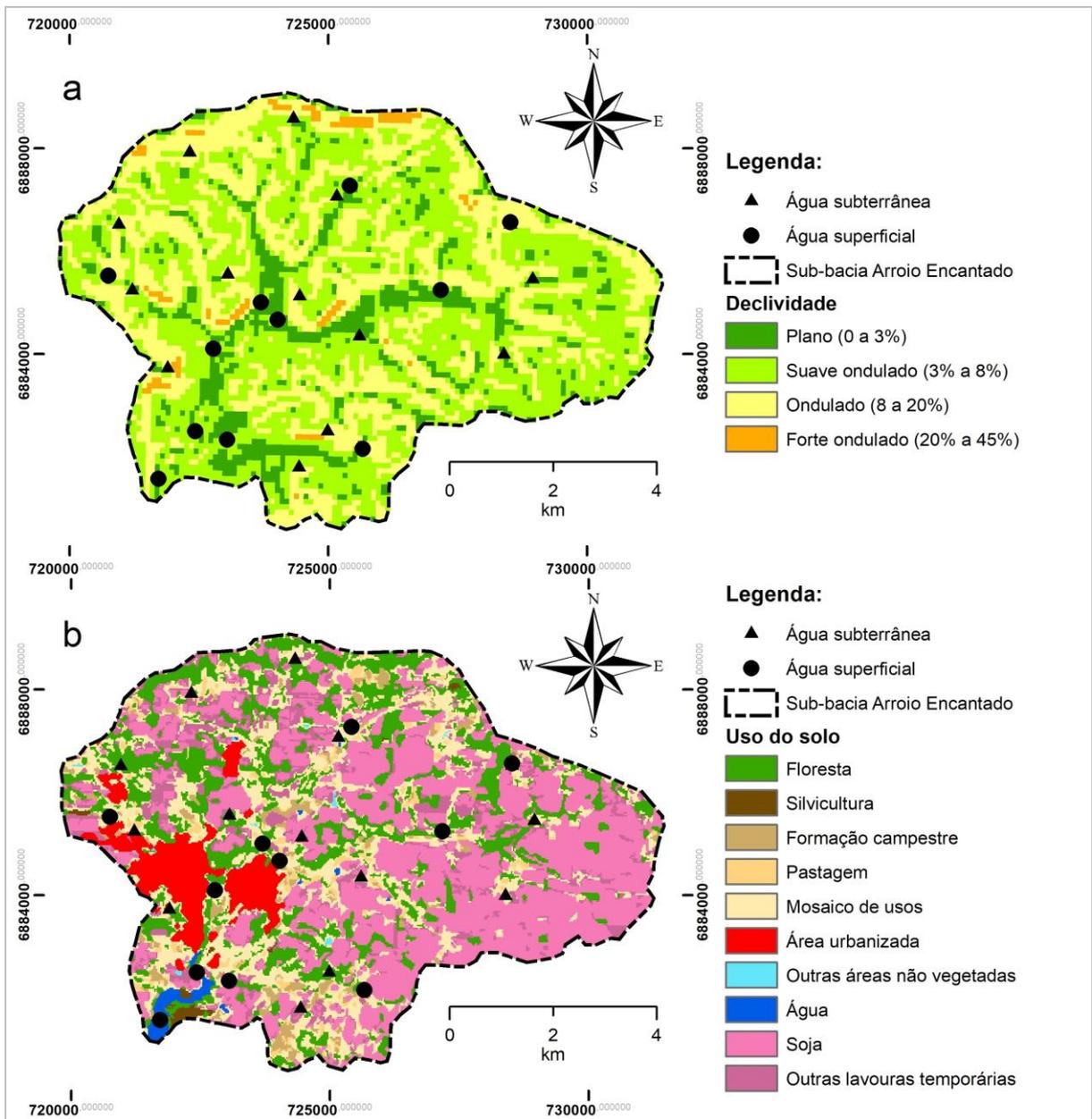
A sub-bacia hidrográfica do Arroio Encantado está situada na unidade geomorfológica do Planalto Meridional. Na região específica da sub-bacia são verificadas áreas planas, colinas e morrotes com cotas topográficas variando de 160 a 340 metros, conforme os dados de Hasenack e Weber (2010). O relevo nesta área, com base nos dados de Ladeira Neto (2010), é classificado como predominantemente plano (declividades inferiores a 3%) a suavemente ondulado (declividades entre 3% e 8%) (Figura 2). Porções do relevo classificadas como onduladas (declividades entre 8% e 20%) também são significativas, enquanto que as maiores declividades, classificadas como relevo forte ondulado (entre 20% e 45%), são restritas a pequenas porções da sub-bacia. As menores declividades são verificadas junto aos canais fluviais, enquanto que as maiores declividades são verificadas nas cabeceiras da área.

A litologia aflorante na sub-bacia do Arroio Encantado pertence a Formação Serra Geral. A Formação Serra Geral faz parte da Bacia do Paraná e recobre a maior parte da metade norte do Rio Grande do Sul. É composta por rochas vulcânicas, cujos primeiros estudos de datação através do método K-Ar, resultaram em idades entre 120-140 Ma (Creer *et al.*, 1965) e de 123 ± 4 Ma (Mcdougall; Rüegg, 1966). O magmatismo Serra Geral é associado à fragmentação do Gondwana e abertura do oceano Atlântico Sul (Waichel *et al.*, 2006). Valencio e Vilas (1969), em um estudo paleomagnético com rochas da Província de Mendoza na Argentina, inferiram que a formação do Atlântico Sul se iniciou no Mesozóico, mais tarde que o Triássico Inferior, mas antes que o Cretáceo médio, ou seja, entre 247,2 Ma e aproximadamente 100 Ma.

Após estes estudos iniciais e até o ano de 1989, as idades obtidas pelo método K-Ar, conforme Fodor *et al.* (1989), ficaram na faixa entre 110 e 160 Ma, o que levou estes autores a indicarem a potencial ocorrência de um magmatismo sistemático. Fodor *et al.* (1989) também expressaram preocupação com a datação através do método K-Ar em rocha total, devido à possibilidade de perda de argônio em função da alteração das amostras, o que resultaria em idades mínimas aparentes. Segundo Wildner (2004), todo o magmatismo Serra Geral teria ocorrido no período entre 138 e 125 Ma, apresentando um pico bem definido entre 133 e 129

Ma. Pinto *et al.* (2011), utilizando o método U-Pb, identificaram que o pico do vulcanismo teria ocorrido em aproximadamente 135 Ma.

Figura 2 - Declividade (a) e uso do solo (b) na sub-bacia do Arroio Encantado.



Fonte: Modificado de Ladeira Neto (2010) (declividade) e Projeto Mapbiomas (2024) (uso do solo).

Além do Rio Grande do Sul, os derrames vulcânicos da Formação Serra Geral também recobrem uma extensa área em outros estados do Brasil e também na Argentina, no Uruguai e no Paraguai, e segundo Frank, Gomes, Formoso (2009) ocupam uma área de 917.000 km² de extensão com um volume de rochas de pelo menos 600.000 km³. Estudos mais antigos, como Fodor *et al.* (1989), citam uma

área de ocorrência de aproximadamente 1.200.000 km². Na estratigrafia da Bacia do Paraná, a Formação Serra Geral está sobreposta aos arenitos eólicos da Formação Botucatu e, por sua vez, é sobreposta pelas rochas sedimentares do grupo Bauru.

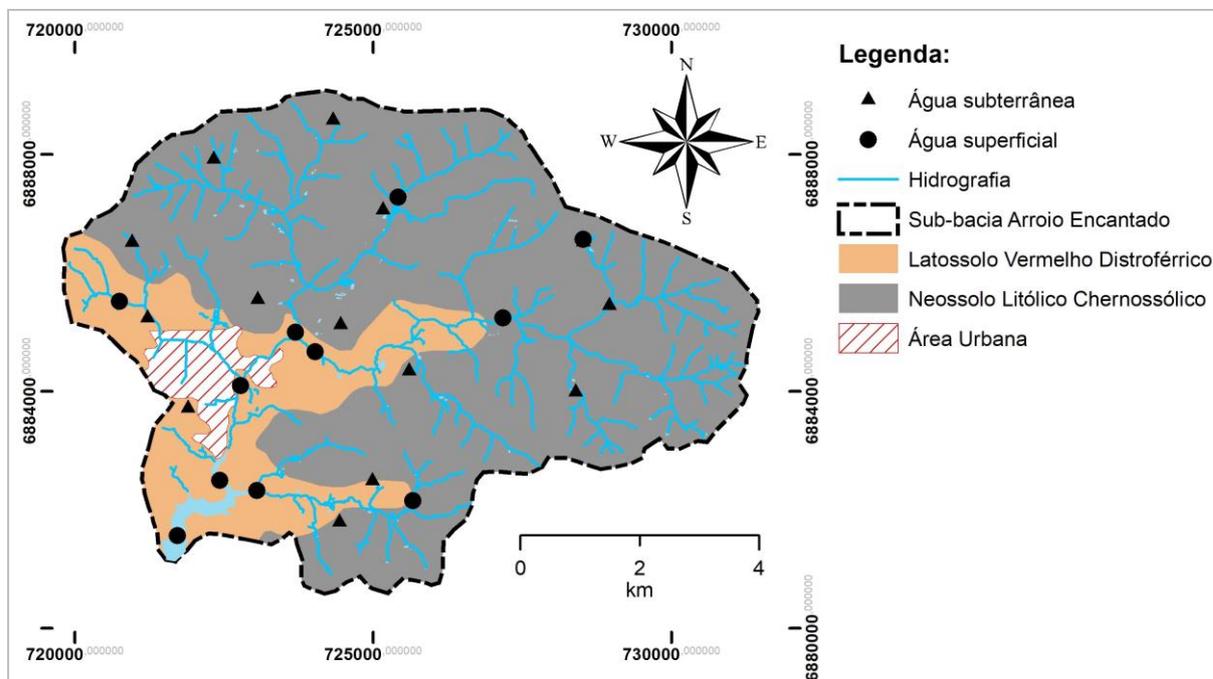
Quanto a litologia, a Formação Serra Geral é constituída predominantemente por basaltos, com ocorrências de andesitos, riolitos e riolitos (Roisenberg; Viero, 2000). Roisenberg e Viero (2000) também destacaram que na base da seção estratigráfica com frequência ocorrem lentes de arenitos eólicos, demonstrando o caráter intermitente do vulcanismo. Conforme o Mapa geológico do Estado do Rio Grande do Sul (Wildner *et al.*, 2005), a sub-bacia do Arroio Encantado está situada na área de cobertura da *fácies* Gramado. Segundo esta mesma publicação, a *fácies* Gramado é constituída por derrames basálticos granulares finos a médios, melanocráticos cinza com horizontes vesiculares preenchidos por zeólitas, carbonatos, apofilitas e saponita, estruturas de fluxo e *pahoehoe* são comuns, assim como intercalações com os arenitos subjacentes da Formação Botucatu.

Grandes falhas transcorrentes cortam as rochas vulcânicas da Formação Serra Geral, geralmente relacionadas com os esforços da abertura inicial do Oceano Atlântico, com o componente horizontal dominante, mas um significativo componente vertical também registrado (Hartmann, 2014). A região noroeste do Rio Grande do Sul apresenta falhas e fraturas predominantemente orientadas nas direções sudeste-noroeste (SE-NW) e sudoeste-nordeste (SW-NE) (Wildner *et al.*, 2005; Machado, 2005).

Os solos na área de estudo são classificados por Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2023) como neossolos litólicos chernossólicos e latossolos vermelhos distroféricos, conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) (Santos *et al.*, 2018) (Figura 3). Conforme verificado na Figura 3, os neossolos ocupam a maior parte da área enquanto que os latossolos estão restritos à uma porção menor na porção central e no sudoeste da sub-bacia. Neossolos litólicos são caracterizados por serem pouco espessos e pela presença fragmentos da rocha no perfil (Santos *et al.*, 2018). Já os latossolos vermelhos da região, são caracterizados por serem um solo mineral bem desenvolvido, com espessura mediana a alta, com muito pouco ou nenhum fragmento de rocha na maior parte do perfil e com uma textura predominantemente argilosa (Santos *et al.*, 2018). Tratam-se de solos eluviais formados a partir do intemperismo da rocha basáltica. Os neossolos litólicos, em

geral, possuem baixo conteúdo de matéria orgânica, especialmente em locais de cultivo.

Figura 3 - Classificação dos solos na sub-bacia do Arroio Encantado.



Fonte: Modificado de Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2023).

Quanto à hidrogeologia, a sub-bacia do Arroio Encantado está situada sobre o Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), especificamente o Sistema Aquífero Serra Geral I (SASG I) (Trainini; Machado; Freitas, 2005). Os mesmos autores caracterizam o SASG I como sendo formado por litologias basálticas amigdaloides e fraturadas capeadas por espesso solo avermelhado, com poços não produtivos próximos de com excelentes vazões, predominando poços com capacidades específicas entre 1 e 4 m³/h/m e com salinidades baixas. Trata-se de um aquífero do tipo fissural, heterogêneo e anisotrópico, com fluxo dependente de fraturas intercomunicadas.

O uso da água subterrânea captada na região é principalmente para abastecimento público, tanto rural quanto urbano, mas também para dessedentação animal, limpeza geral e outros usos. Em algumas áreas, especialmente as menos íngremes e com neossolos litólicos, espera-se que a recarga seja maior, em função do fraturamento da rocha. O SASG na área de estudo pode ter porções livres, semiconfinadas ou confinadas, sendo difícil a diferenciação entre os dois últimos.

Quando livre, o SASG pode ocorrer como um aquífero misto, no solo argiloso ou argilo-siltoso e na rocha fraturada, especialmente alterada, logo abaixo.

Na região da área de estudo, abaixo do SASG, ocorre o Sistema Aquífero Guarani (SAG) (Araújo; França; Potter, 1999; Machado, 2005), sendo que o SASG se comporta como um aquífero confinante em relação ao SAG (Machado, 2005). Este aquífero ocorre em porções das regiões sul, sudeste e centro-oeste do Brasil, além de partes da Argentina, Paraguai e Uruguai, com uma área total de ocorrência estimada em 1.195.500 km² e um volume de poros de 57×10^{12} m³, sendo um dos maiores do mundo (Araújo; França; Potter, 1999). No Brasil, as rochas reservatório são principalmente arenitos das Formações Pirambóia, Guará e Botucatu e do Grupo Rosário do Sul, do Triássico e Jurássico, sendo que a Formação Botucatu possui maior porosidade e condutividade hidráulica (Araújo; França; Potter, 1999; Machado, 2005).

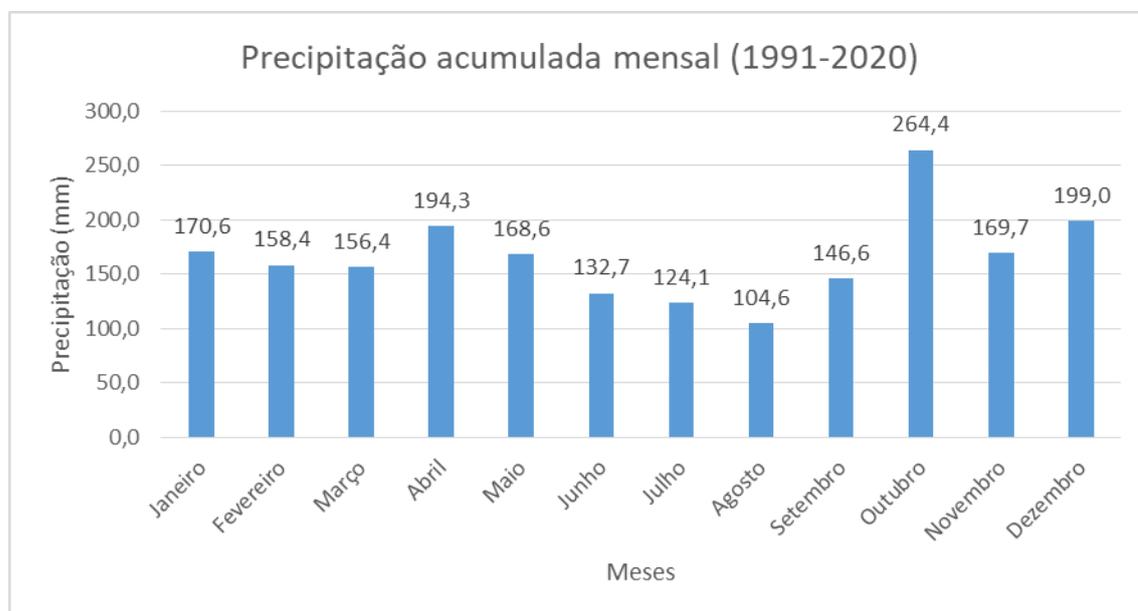
Na área de estudo, o SAG se encontra confinado pelas rochas basálticas da Formação Serra Geral, que compõem o SASG, sendo que o topo do SAG se encontra a aproximadamente 1.000 metros profundidade (Trainini; Machado; Freitas, 2005). Fluxos entre o SAG e o SASG podem ocorrer através de fraturas tectônicas subverticais em pelo menos parte do SASG (Araújo; França; Potter, 1999; Fernandes *et al.*, 2016; Machado, 2005) e são normalmente correlacionados a águas com pHs mais elevados, mais salinas e sódicas no SASG (Trainini; Machado; Freitas, 2005).

Machado (2005) destacou que evolução hidroquímica do SASG é marcada pelos tipos bicarbonatados cálcicos e/ou magnesianos das águas subterrâneas encontradas nos derrames vulcânicos, oriundos das recargas diretas das precipitações. Este mesmo autor afirma que as trocas dos cátions cálcicos e/ou magnesianos das águas subterrâneas encontradas nos derrames vulcânicos revelam, por vezes, influências de águas do SAG, subjacente, que por diferença de pressão hidrostática ascendem por fraturas até níveis em que se misturam com águas provenientes de recargas através de precipitação pluviométrica. Ainda segundo Machado (2005), águas de outros tipos químicos (cloretados e sulfatados) podem estar associadas às unidades estratigráficas permianas, subjacentes ao SAG.

3.1.2 Clima na sub-bacia do Arroio Encantado

As chuvas na região da área de estudo são, em geral, bem distribuídas ao longo de todos os meses de um ano climático considerado normal. Conforme o mapa de isoietas anuais médias do Brasil do Projeto Atlas Pluviométrico do Brasil (Weschenfelder *et al.*, 2006a), o índice pluviométrico anual médio, entre em 1977 a 2006, gira em torno de 1.800 mm. Historicamente na região, o mês mais chuvoso é setembro (Weschenfelder *et al.*, 2006b) e os meses mais secos são maio e agosto (Weschenfelder *et al.*, 2006c). De acordo com a normal climatológica do INMET para o intervalo de 1991-2020 para a estação climatológica de São Luiz Gonzaga (Instituto Nacional de Meteorologia, 2022), a mais próxima da área de estudo, o mês mais chuvoso é outubro, enquanto que os meses menos chuvosos são agosto e julho, conforme demonstra a Figura 4. O índice pluviométrico anual médio neste intervalo de tempo foi de 1.989,4 mm.

Figura 4 - Precipitação acumulada média medida pela estação do INMET de São Luiz Gonzaga entre os anos de 1991 e 2020.



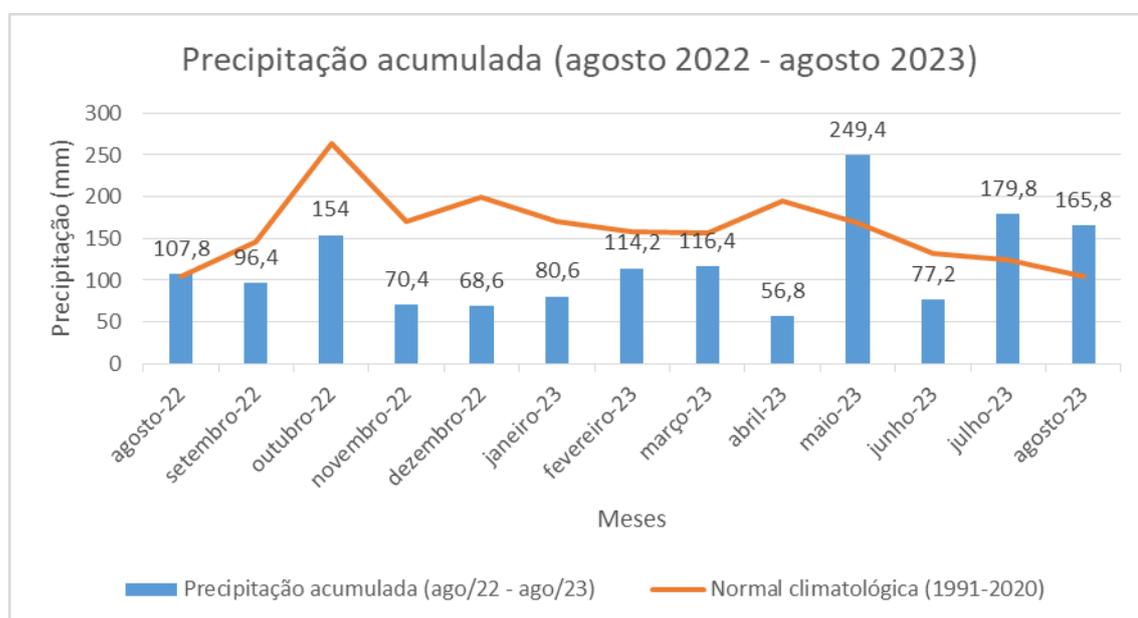
Fonte: Extraído de Instituto Nacional de Meteorologia (2022).

A área de estudo é significativamente afetada por dois fenômenos climáticos globais, o *el niño*, caracterizado pelo aquecimento das águas do Oceano Pacífico, e a *la niña*, caracterizado pelo efeito contrário, o resfriamento das águas do Oceano Pacífico. Em geral, no Rio Grande do Sul, o *el niño* provoca um aumento na

ocorrência de chuvas em todas as estações do ano, mas especialmente na primavera, e a *la niña* provoca uma diminuição nas chuvas na primavera e no início do verão (Fontana; Berlato, 1996; Matzenbauer *et al.*, 2017).

O período de estudo foi caracterizado por chuvas escassas e conseqüentemente abaixo da média na primavera e no verão e chuvas intensas e acima da média no inverno. O fenômeno do *el niño* estava ativo durante o período de inverno. Segundo dados da Estação Climatológica da UFFS – *Campus Cerro Largo* (Universidade Federal da Fronteira Sul, 2024), situada no interior da área de estudo, nos 30 dias que antecederam a coleta das amostras do verão, a precipitação acumulada foi de 44 mm. 15 dias antes da coleta esse volume foi de 31 mm e nos 7 dias que antecederam a coleta o volume foi de 26,6 mm. Já no inverno, a precipitação acumulada nos 30 dias que antecederam a coleta foi de 166,8 mm, com 128,2 mm em 15 dias e 24 mm em 7 dias antes da coleta. A precipitação acumulada mensal na área de estudo é demonstrada na Figura 5.

Figura 5 - Precipitação acumulada entre agosto de 2022 e agosto de 2023 (período temporal do estudo).



Fonte: Extraído de Instituto Nacional de Meteorologia (2022) e Universidade Federal da Fronteira Sul (2024).

3.1.3 Padrões de uso do solo da sub-bacia do Arroio Encantado

O uso do solo predominante na sub-bacia, tendo como base os dados de Projeto Mapbiomas (2024), é de lavouras que tem na soja a sua principal cultura, o qual ocorre especialmente na porção oeste da bacia, conforme verificado na Figura 2 e na Tabela 1. Nestas lavouras de soja, que representam 36,5% da área da sub-bacia, também são comumente plantados milho, trigo e eventualmente outras culturas anuais. A soja na região é normalmente plantada entre meados de outubro e o fim de dezembro, mas também pode ser plantada a partir do fim de setembro até meados de janeiro. A colheita pode ocorrer entre meados de fevereiro e início de maio. O milho é plantado entre meados de agosto até o início de fevereiro e a colheita se dá entre meados de janeiro e junho. Já o trigo é normalmente plantado entre os meses de maio e julho e a colheita se dá de outubro a meados de novembro.

A porção oeste é onde se encontram a maior parte das nascentes dos cursos d'água que compõem a sub-bacia, incluindo o curso principal. Com base nos dados de Projeto Mapbiomas (2024), outras lavouras temporárias não especificadas representam 9,7% da área da sub-bacia e mosaico de usos, que consiste em áreas de uso agropecuário onde não foi possível distinguir entre pastagem e agricultura, representa 19,8%. Áreas exclusivamente utilizadas para pastagem representam apenas 2,51% da área.

Tabela 1 - Uso do solo na sub-bacia do Arroio Encantado.

Uso do Solo	Área (km²)	% Área
Lavoura de Soja*	23,18	36,50%
Floresta	13,16	20,73%
Mosaico de usos	12,58	19,80%
Outras lavouras temporárias	6,16	9,70%
Área urbanizada	3,92	6,17%
Formação campestre	1,96	3,08%
Pastagem	1,59	2,51%
Água	0,57	0,90%
Silvicultura	0,29	0,45%
Outras áreas não vegetadas	0,10	0,16%
Total	63,50	100,00%

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Projeto Mapbiomas (2024).

3.2 COLETA E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS

As amostras foram coletadas e preservadas de acordo com as recomendações do Guia Nacional de Coleta de Preservação de Amostras (Agência Nacional de Águas; Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2011). Ao todo, 47 amostras instantâneas em águas superficiais e subterrâneas foram coletadas na área de estudo, considerando duas estações distintas: verão e inverno.

- a) Verão: 22 amostras foram coletadas no verão de 2023, nos dias 2 e 3 de fevereiro, sendo estas, 11 amostras de água superficial e 11 de água subterrânea.
- b) Inverno: 25 amostras foram coletadas no período de inverno de 2023, nos dias 24, 25 e 26 de agosto de 2023, sendo 11 amostras de água superficial e 14 amostras de água subterrânea (3 amostras a mais em relação a estação verão).

A Figura 1 demonstra a localização e o Quadro 2 traz a descrição dos pontos de amostragem. As amostras de água subterrânea foram coletadas na saída da tubulação de adução mais próxima da boca de poços tubulares públicos e privados, sendo que a maior parte deles é utilizado para o abastecimento público da população. Todas as amostras foram coletadas antes do processo de cloração da água na rede de abastecimento, quando havia. Não foi possível obter informações acerca da profundidade útil, nível estático, transmissividade e entradas d'água para a maioria dos poços. Os pontos de amostragem foram definidos de forma a abranger toda a área da bacia, conciliando a facilidade de acesso e a disponibilidade para coleta, especialmente no caso dos poços.

Os frascos de amostragem utilizados eram de vidro, com volume de 1 L, na cor âmbar, a fim de evitar a degradação dos compostos. Os mesmos haviam sido limpos previamente na Central Analítica da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) - *Campus Cerro Largo*, através de enxague total com água por três vezes, seguido de banho em solução com detergente extran 5% por 24 horas. Após isso, foram novamente enxaguados com água por 5 vezes, seguido de um enxague com água destilada e posterior secagem em ambiente fechado à temperatura ambiente.

Quadro 2 - Localização dos pontos de amostragem na área de estudo.

Nome	Latitude	Longitude	Tipo	Corpo hídrico
SUB01	28°08'24,058"S	54°44'51,101"O	Subterrânea	SASG
SUB02	28°07'42,708"S	54°45'01,505"O	Subterrânea	SASG
SUB03	28°06'56,277"S	54°44'12,275"O	Subterrânea	SASG
SUB04	28°08'12,840"S	54°43'43,680"O	Subterrânea	SASG
SUB05	28°06'33,614"S	54°42'59,386"O	Subterrânea	SASG
SUB06	28°07'22,378"S	54°42'27,659"O	Subterrânea	SASG
SUB07	28°07'37,914"S	54°40'24,282"O	Subterrânea	SASG
SUB08	28°08'12,419"S	54°40'07,596"O	Subterrânea	SASG
SUB09	28°09'00,242"S	54°40'27,193"O	Subterrânea	SASG
SUB10	28°08'50,442"S	54°42'09,778"O	Subterrânea	SASG
SUB11	28°08'25,754"S	54°42'52,431"O	Subterrânea	SASG
SUB12	28°09'50,900"S	54°42'30,090"O	Subterrânea	SASG
SUB13	28°10'14,091"S	54°42'50,530"O	Subterrânea	SASG
SUB14	28°09'12,960"S	54°44'25,080"O	Subterrânea	SASG
SUP15	28°08'15,130"S	54°45'08,336"O	Superficial	Arroio Clarimundo
SUP16	28°08'30,270"S	54°43'19,956"O	Superficial	Arroio Marreca
SUP17	28°09'00,120"S	54°43'52,978"O	Superficial	Arroio Encantado
SUP18	28°08'40,947"S	54°43'07,707"O	Superficial	Arroio Encantado
SUP19	28°07'15,348"S	54°42'18,495"O	Superficial	Arroio Marreca
SUP20	28°07'36,541"S	54°40'24,307"O	Superficial	Arroio Encantado (nascente)
SUP21	28°08'20,280"S	54°41'12,660"O	Superficial	Arroio Encantado
SUP22	28°10'01,478"S	54°42'05,896"O	Superficial	Arroio Santa Bárbara
SUP23	28°09'57,438"S	54°43'41,889"O	Superficial	Arroio Santa Bárbara
SUP24	28°09'52,353"S	54°44'04,741"O	Superficial	Arroio Encantado
SUP25	28°10'22,982"S	54°44'30,122"O	Superficial	Arroio Encantado

Fonte: Elaborado pelo autor. *Datum* das coordenadas: SIRGAS 2000. SASG: Sistema Aquífero Serra Geral.

Antes de coletar as amostras, os frascos foram ambientados com a água do corpo hídrico, processo que consistiu em encher e esvaziar o frasco. Na coleta, foram totalmente encheidos com a amostra e tampados adequadamente a fim de evitar a volatilização dos compostos presentes. As amostras recém coletadas foram

armazenadas em caixas de isopor com *ice packs*, a fim de manter uma temperatura próxima a 4°C no seu interior.

Após a coleta, as amostras foram imediatamente transportadas para a Central Analítica da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) - *Campus Cerro Largo*, onde foram preparadas por Extração em Fase Sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*) e posteriormente analisadas por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS). Na Central Analítica da UFFS, as amostras ficaram armazenadas em geladeira a uma temperatura de 4 °C e a extração foi feita em até 48 horas após a coleta.

3.3 PREPARO DE AMOSTRA E DETERMINAÇÃO

O preparo das amostras e os procedimentos de análises foram desenvolvidos e validados anteriormente na Central Analítica da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) - *Campus Cerro Largo*, de acordo com as recomendações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (Brasil, 2017a) e do Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) (Instituto Nacional de Metrologia, 2020).

O preparo das amostras foi feito pelo método de Extração em Fase Sólida (SPE) e se iniciou pela filtração de uma alíquota da amostra (aproximadamente 400 mL) em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm a fim de remoção de eventuais detritos e material particulado. Após este processo, a amostra foi acidificada para pH 3. Então, 250 mL da mesma foram percolados em cartucho contendo sorvente C18 (Supelclean ENVI-18 SPE, 500 mg), previamente condicionados com 3 mL de metanol e 3 mL de água ultrapura (Figura 6). Após a percolação, os cartuchos foram deixados cerca de 5 minutos sob vácuo para secagem e então foram então embalados com papel alumínio, devidamente identificados e armazenados em freezer a uma temperatura de -10 °C até a realização das análises.

O pH, a condutividade elétrica e a turbidez foram medidos a partir das amostras brutas concomitantemente ao processo de SPE, logo após as mesmas chegarem ao laboratório. As análises de turbidez foram realizadas em um Turbidímetro PoliControl® AP 2000. As análises de pH foram feitas por um medidor de pH de bancada Hanna Instruments® HI2221. As análises de condutividade elétrica foram realizadas por um condutivímetro de bancada Gehaka® CG1800.

Todos estes equipamentos foram devidamente calibrados anteriormente à realização das análises.

Figura 6 - Amostras sendo percoladas pelos cartuchos.



Fonte: Registrada pelo autor.

3.4 ANÁLISE POR LC-MS

Para a realização das análises, os cartuchos foram descongelados em temperatura ambiente (22 °C). Os analitos foram então eluídos dos cartuchos com 2 mL de metanol e armazenados em *vials* individuais, os quais foram inseridos no equipamento para análise por LC-MS. Os resíduos de agrotóxicos foram determinados por um Cromatógrafo Líquido Shimadzu LC-MS2020®, com fonte de ionização por Electrospray (ESI), analisador de massa tipo Quadrupolo e sistema de aquisição de dados LabSolutions®. A injeção no equipamento foi feita em triplicatas.

A separação cromatográfica foi otimizada para melhor detectabilidade de cada composto, utilizando uma coluna analítica Agilent Poroshell EC-18 50 mm x 3 µm, com porosidade de 2,7 µm. O tempo de execução do método foi de 13 minutos.

A fase móvel era composta por água ultrapura (milliQ Merck) e metanol grau HPLC (Biograde®), ambos com os modificadores formato de amônio 5 mmol L⁻¹ (Sigma Aldrich®) e ácido fórmico 1% (Merck), a uma vazão de 0,2 mL.min⁻¹ com gradiente de eluição. O volume de injeção foi de 10 µL. A temperatura do forno da coluna foi de 40°C e a temperatura de dessolvatação foi de 250°C. Os padrões analíticos utilizados foram da marca Sigma Aldrich® com pureza acima de 99%.

Os agrotóxicos selecionados para esse estudo, sua classe e seus respectivos usos autorizados no Brasil são elencados na Tabela 2. O limite de quantificação (LOQ, do inglês *limit of quantification*) de cada agrotóxico, ou seja, a menor quantidade a ser quantificada com exatidão, corresponde a uma altura do sinal 10 vezes superior ao ruído. Esse foi incluído como o último ponto da curva de calibração, considerando o fator pré concentração da SPE que foi de 125 vezes. Já o limite de detecção (LOD, do inglês *limit of detection*) é a menor quantidade do agrotóxico que pode ser detectada na amostra, mas não necessariamente quantificada (Instituto Nacional de Metrologia, 2020). Neste trabalho foi determinado considerando o valor de LOD 3,3 vezes menor que o LOQ.

Os valores de LOQ e LOD de cada agrotóxico são apresentados na Tabela 2. Ressalta-se que as concentrações determinadas como LOQ passaram pelo procedimento de validação, obtendo valores de exatidão e precisão intermediária dentro das faixas estipuladas por Instituto Nacional de Metrologia (2020), ou seja, recuperações de 70-120% e coeficiente de variação (CV) menores que 20%. O método foi validado no laboratório em 2018 (Becker, 2018; Welter, 2018), baseado no método proposto por Caldas *et al.* (2013) e vem frequentemente passando por testes de revalidação (Kerkhoff, 2020; Morelato, 2022; Riechel, 2021).

3.5 ANÁLISE DE ÍONS

Os íons Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻, NO₃⁻ e Br⁻ de todas as 25 amostras de águas superficiais e subterrâneas, mais uma amostra de água da chuva, coletada no dia 7 de setembro de 2023, foram analisadas por cromatografia iônica (IC, do inglês *ion chromatography*), no Laboratório de Análises de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM) na Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Os íons HCO₃⁻ e CO₃²⁻ foram analisados por titulação nas 25 amostras e também na amostra de chuva, na Central Analítica da UFFS - *Campus Cerro Largo*.

Tabela 2 - Agrotóxicos analisados, sua classe e seus respectivos usos autorizados no Brasil, assim como os limites de quantificação e detecção do método (LOQ e LOD, respectivamente).

Agrotóxico (princípio ativo)	Classe	Uso autorizado	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
2,4-D	Herbicida	Soja; Milho; Trigo; Pastagem; Eucalipto; Arroz; outros	1,00	0,3
Bentazona	Herbicida	Soja; Milho; Trigo; Arroz; outros	0,02	0,006
Pirazossulfurom- etílico	Herbicida	Arroz	0,04	0,012
Penoxsulam	Herbicida	Arroz	0,04	0,012
Metsulfuron- metílico	Herbicida	Trigo; Pastagem; Arroz; outros	0,1	0,03
Atrazina	Herbicida	Soja; Milho; Pastagem; outros	0,01	0,003
Clomazone	Herbicida	Soja; Milho; Eucalipto; Arroz; outros	0,04	0,012
Imazapique	Herbicida	Soja; Milho; Trigo; Pastagem; Arroz; outros	0,01	0,003
Simazina	Herbicida	Milho; outros	0,04	0,012
Imazetapir	Herbicida	Soja; Pastagem; Arroz; outros	0,01	0,003
Ciproconazol	Fungicida	Soja; Milho; Trigo; Eucalipto; Arroz; outros	0,04	0,012
Difenoconazol	Fungicida	Soja; Milho; Trigo; Eucalipto; Arroz; outros	0,1	0,03
Epoxiconazol	Fungicida	Soja; Milho; Trigo; Arroz; outros	0,02	0,006
Tebuconazol	Fungicida	Soja; Milho; Trigo; Eucalipto; Arroz; outros	0,1	0,03
Propiconazol	Fungicida	Soja; Milho; Trigo; Arroz; outros	0,02	0,006
Azoxistrobina	Fungicida	Soja; Milho; Trigo; Eucalipto; Arroz; outros	0,04	0,012
Piraclostrobina	Fungicida	Soja; Milho; Trigo; Pastagem; Eucalipto; Arroz; outros	0,2	0,06
Trifloxistrobina	Fungicida	Soja; Milho; Trigo; Eucalipto; Arroz; outros	0,2	0,06
Fipronil	Inseticida/Cupinicida/ Formicida	Soja; Milho; Trigo; Pastagem; Eucalipto; Arroz; outros	0,04	0,012
Pirimicarbe*	Inseticida	Nenhum / Anteriormente: Trigo; outros	0,08	0,024
Malationa	Inseticida/Acaricida	Soja; Milho; Trigo; Pastagem; Arroz; outros	0,2	0,06
Profenofós	Inseticida/Acaricida	Soja; Milho; Trigo; outros	0,2	0,06
Carbofurano**	Inseticida	Nenhum / Anteriormente: Banana; Café; Cana-de-açúcar	0,02	0,006
Tiametoxam	Inseticida	Soja; Milho; Trigo; Pastagem; Eucalipto; Arroz; outros	0,2	0,06

Fonte: Adaptado de Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2022). * Uso não autorizado no Brasil. ** Proibido no Brasil em 2017.

As determinações foram realizadas em um cromatógrafo a líquido Metrohm modelo IC compacto Pro 881 equipado com amostrador automático modelo 863, bomba quaternária, sistema de degaseificação, forno de coluna, sistema de supressão química, detector de condutividade digital e sistema de aquisição de dados através do software MagIC NetTM. Para a determinação dos cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+) foi empregada a coluna analítica para cátions Metrosep C4 (150,0 x 4,0 mm d.i.) (Metrohm) e fase móvel composta por ácido nítrico 1,7 mmol/L e ácido dipicolínico 0,7 mmol/L a uma vazão de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$. A faixa de trabalho empregada na curva analítica foi de 0,25 a 10 mg L^{-1} .

Para a determinação dos ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , NO_3^- e Br^-) a coluna analítica empregada foi a Metrosep A Supp 4 (250,0 x 4,0 mm d.i.) (Metrohm), e fase móvel composta por carbonato de sódio 1,8 mmol/L e bicarbonato de sódio 1,7 mmol/L, com vazão de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$. A faixa de trabalho empregada para a curva foi de 0,01 a 1 mg L^{-1} . As amostras foram diluídas em água ultrapura para que as concentrações detectadas, estivessem de acordo com a curva analítica, e a diluição foi considerada no cálculo final. Os resultados destas análises foram utilizados para a geração dos diagramas de Piper e de Stiff e da HCA.

3.6 PROCESSAMENTO E TRATAMENTO DE DADOS

O processamento dos resultados das análises de agrotóxicos se deu inicialmente no sistema de aquisição de dados LabSolutions®, com a verificação e eventual correção da integração automática do *software*. As curvas analíticas para a quantificação de cada composto também foram obtidas no LabSolutions®, a partir de uma regressão linear. As equações obtidas tiveram R^2 superiores a 0,99. Para o cálculo das concentrações, foi utilizada a média das áreas integradas das triplicatas para cada ponto, com a equação da curva correspondente à cada composto. A concentração foi então comparada com o LOQ para determinação dos resultados finais.

O geoprocessamento das informações obtidas a partir das análises de agrotóxicos e análises físico-químicas, incluindo a integração com bancos de dados de uso do solo, geologia, pedologia, hidrogeologia, bem como a geração de mapas, foi realizada nos softwares ArcMap 10.6 (Esri, 2018) e QGIS 3.22.9 (QGIS Development Team, 2022). O Microsoft Excel® também foi utilizado para a análise

destas informações. As análises estatísticas de correlação foram executadas no software GraphPad Prism 8.2.1 (Graphpad Software, 2019) e a HCA no sistema DATAtab (Datatab Team, 2024). Os diagramas de Piper foram gerados no software GW_Chart 1.30 (Winston, 2020) e os diagramas de Stiff no software Qualigraf 1.1 (Möbus, 2014).

A HCA foi realizada para agrupar os pontos de amostragem por afinidade de composição hidrogeoquímica. Foram consideradas as análises de íons, pH, turbidez e condutividade elétrica para todos os pontos de amostragem, além da amostra de água da chuva. A regra de ligação utilizada foi a ligação completa e a distância utilizada foi a *manhattan*. Com base em todos estes dados e análises, os sistemas de fluxo das águas e os processos que controlam a evolução química das águas, bem como os processos de contaminação por agrotóxicos, nas sub-bacia do Arroio Encantado foram inferidos.

3.7 ANÁLISE DE RISCO ECOLÓGICO

O quociente de risco (QR) foi calculado a fim de avaliar o risco potencial à biota aquática pelos agrotóxicos quantificados nas águas superficiais. A biota aquática avaliada consistiu de peixes, invertebrados aquáticos, algas e plantas aquáticas. O QR foi calculado conforme a metodologia aplicada no estudo de Sun *et al.* (2022), representado na Equação 1, utilizando a concentração medida de cada composto (CM). A concentração sem efeito previsto (*predicted no effect concentration* – PNEC) foi calculada preferencialmente através da Equação 2, pelo valor de concentração de efeito não observado (*non-observed effect concentration* – NOEC). Se a concentração de efeito não observado não estivesse disponível no banco de dados, a EC₅₀ (concentração de eficiência 50%) ou a LC₅₀ (toxicidade aguda) seriam consideradas, nesta ordem, conforme a Equação 3. A base de dados utilizada para obter os valores de NOEC, EC₅₀ e LC₅₀ para cada agrotóxico foi a da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (IUPAC, 2024).

$$QR = \frac{CM}{PNEC} \quad (1)$$

$$PNEC = \frac{NOEC}{100} \quad (2)$$

$$PNEC = \frac{EC_{50} \text{ ou } LC_{50}}{1000} \quad (3)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste estudo e a discussão destes foram separados em sete subseções, de acordo com os objetivos específicos. A primeira se refere à avaliação da contaminação das águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos em ambas as estações. A segunda avaliou a influência de algumas propriedades físico-químicas dos agrotóxicos na sua propagação pelos corpos hídricos. A terceira aprecia a influência do uso do solo da área de estudo nas contaminações discutidas na primeira seção. A quarta seção estimou o risco ecológico ao qual a biota está exposta. A quinta avalia as variações e a adequação com a legislação aplicável dos parâmetros físico-químicos das amostras obtidos nas análises. A sexta e a sétima seções diferenciam sistemas de fluxo na bacia e avaliam se algum deles é menos suscetível à contaminação por agrotóxicos.

4.1 CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS NA SUB-BACIA DO ARROIO ENCANTADO

Neste item, encontram-se detalhados a frequência de detecção, o número de detecções e a quantificação dos agrotóxicos, bem como a análise de suas variações entre as duas estações analisadas e a comparação entre as águas superficiais e subterrâneas. A partir disso, são feitas considerações acerca da mobilidade de alguns dos compostos detectados.

4.1.1 Frequência de detecção e somatório de quantificação em duas estações do ano em águas superficiais e subterrâneas

Para o cálculo da frequência de detecção (FD) foram considerados as concentrações quantificadas e as detecções abaixo do LOQ de todos os compostos. A concentração total foi calculada com a soma dos valores quantificados. Trifloxistrobina e pirimicarbe não foram detectados em nenhuma amostra. Piraclostrobin, fipronil, clomazone, simazina e malationa foram detectados somente no inverno e tiametoxam somente no verão. Ciproconazol, seguido por bentazona, profenofós e 2,4-D foram os agrotóxicos mais frequentemente detectados em ambas as amostragens, sendo detectados em mais de 60% das amostras (Figura 7 e

Apêndices A e B). Além de serem agrotóxicos de uso comum, o 2,4-D possui alta mobilidade e lixiviabilidade, a bentazona possui alta mobilidade e lixiviabilidade moderada e o ciproconazol possui mobilidade moderada e alta lixiviabilidade (IUPAC, 2024). O profenofós é apenas ligeiramente móvel e de baixa lixiviabilidade, porém com médio potencial para transporte ligado a partículas.

A FD total no verão foi 30,73%, com concentração total de 2,86 $\mu\text{g L}^{-1}$, e no inverno de 33,76%, com concentração total de 0,36 $\mu\text{g L}^{-1}$. Nas águas superficiais, a FD total foi de 35,45% (2,36 $\mu\text{g L}^{-1}$), com 32,36% no verão (2,17 $\mu\text{g L}^{-1}$) e 38,55% no inverno (0,18 $\mu\text{g L}^{-1}$). Já nas águas subterrâneas, a frequência total foi de 29,6% (0,87 $\mu\text{g L}^{-1}$), sendo 29,09% no verão (0,69 $\mu\text{g L}^{-1}$) e 30% no inverno (0,17 $\mu\text{g L}^{-1}$). Portanto, as FDs e as concentrações totais são maiores para as águas superficiais. Em um estudo em uma região de intenso uso agrícola na Índia, Lari *et al.* (2014) também verificaram que a água superficial estava mais contaminada por agrotóxicos que a subterrânea, com maior número de detecções e de concentrações totais.

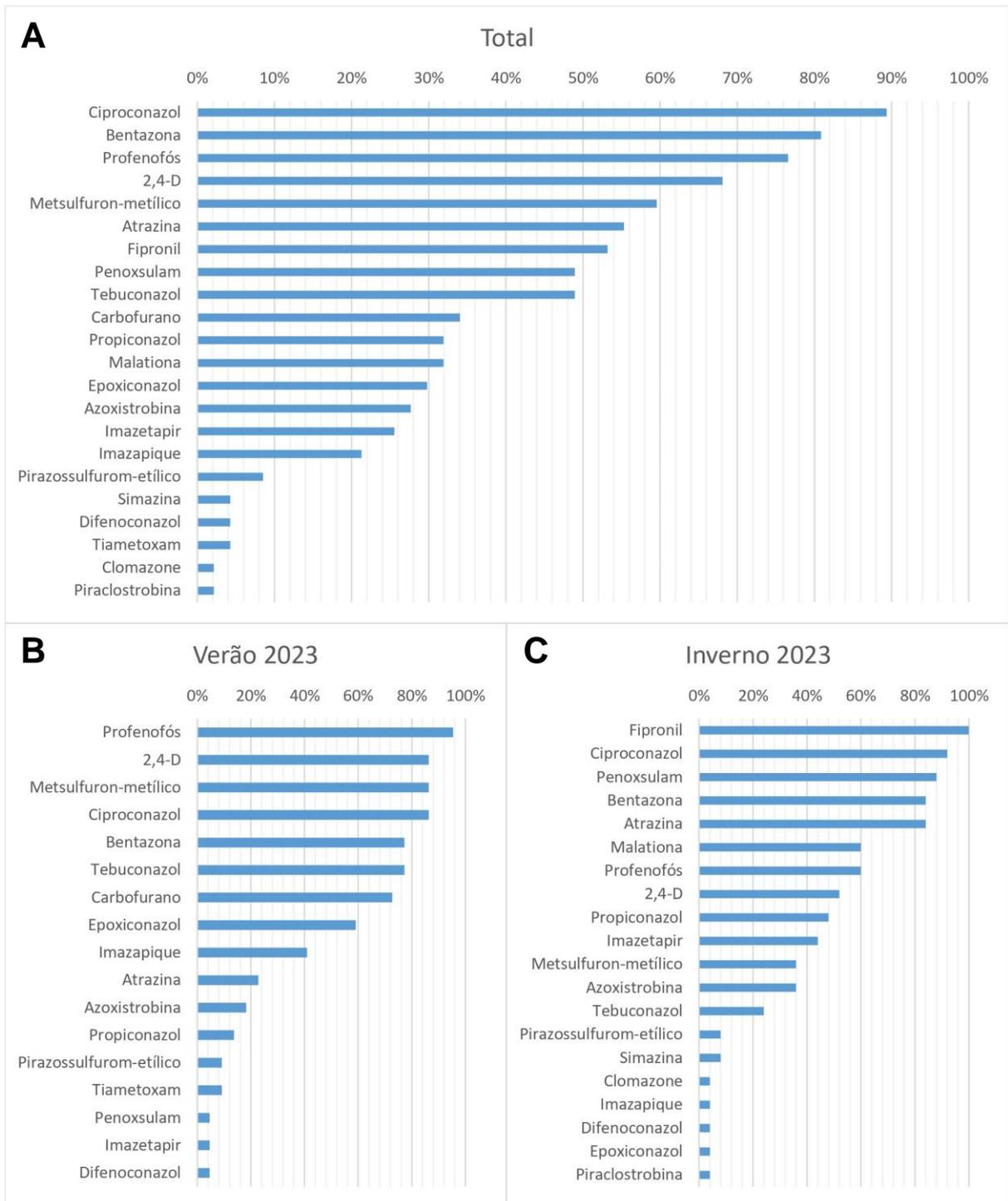
As FDs foram maiores no inverno enquanto que as concentrações foram maiores no verão. Uma razão para as maiores concentrações verificadas no verão se deve ao fato de que os inseticidas e demais agrotóxicos são geralmente mais aplicados na primavera e no verão (Halbach *et al.*, 2021; Lorenz *et al.*, 2017), quando as condições ambientais para aparecimento das pragas são mais favoráveis.

4.1.2 Diferença entre água superficial e subterrânea em relação a presença de agrotóxicos

Nas águas superficiais, os agrotóxicos mais detectados foram ciproconazol, bentazona, profenofós, 2,4-D e atrazina, todos com uma frequência superior a 60% (Figura 8, Apêndice B). No verão, profenofós e 2,4-D foram detectados em todas as amostras, enquanto que ciproconazol, metsulfurom-metílico e carbofurano foram detectados em mais de 80% das amostras nesta estação. No inverno, ciproconazol, fipronil, bentazona, penoxsulan e atrazina foram detectados em mais de 90% das amostras. Todos estes compostos são classificados como móveis ou moderadamente móveis (IUPAC, 2024), podendo ser facilmente transportados pelos escoamentos superficial e/ou subsuperficial, à exceção do profenofós, que é classificado como ligeiramente móvel. Porém, o profenofós tem médio potencial para

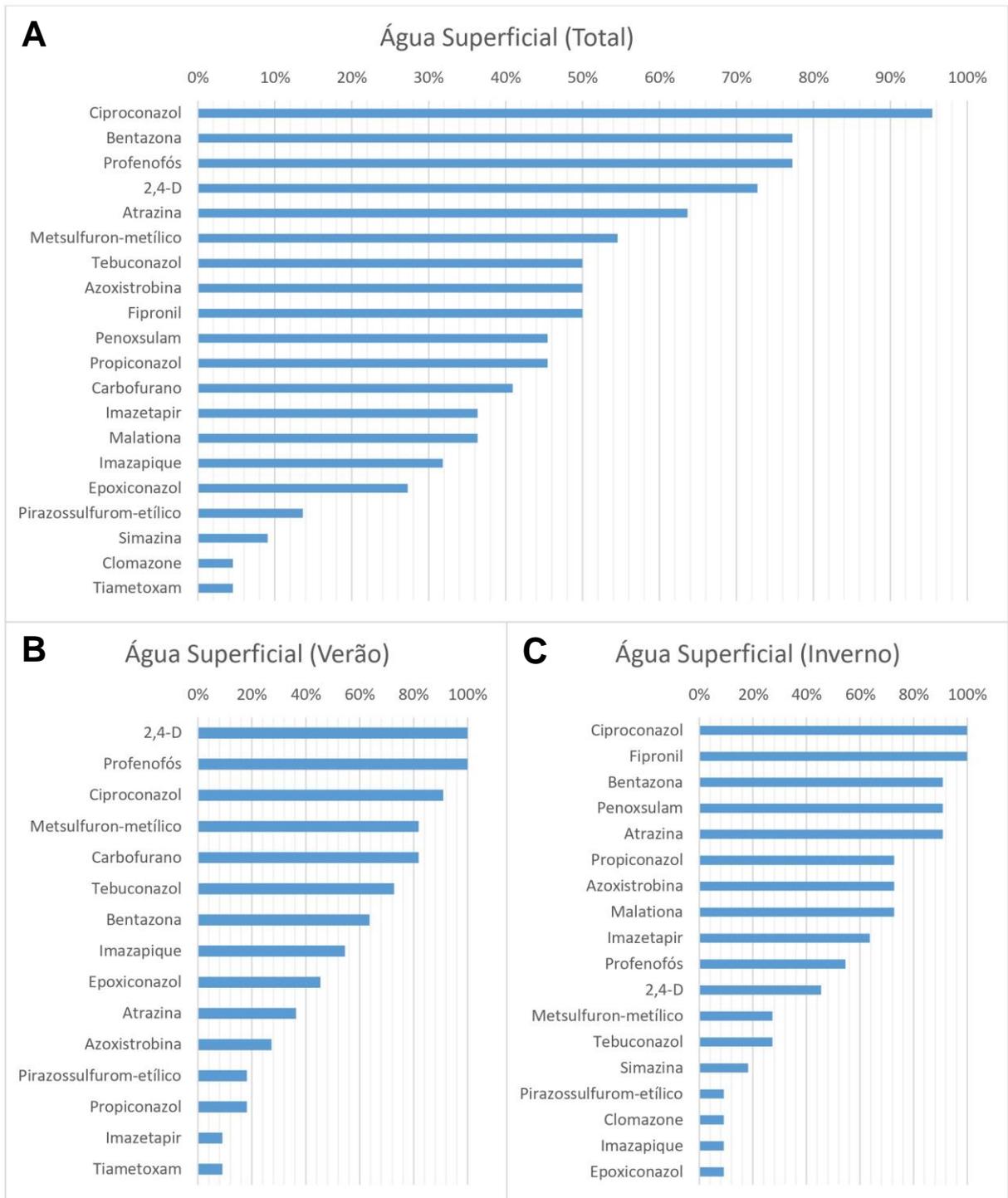
transporte ligado a partículas ($K_{oc} = 2.016$), podendo esta ser a entrada deste composto nos cursos d'água superficiais.

Figura 7 - Frequência de detecção dos agrotóxicos em todos os pontos ao longo do ano (a), em todos os pontos no verão de 2023 (b) e em todos os pontos no inverno de 2023 (c).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 8 - Frequência de detecção dos agrotóxicos em todos os pontos de água superficial ao longo do ano (a), em todos os pontos de água superficial no verão de 2023 (b) e em todos os pontos de água superficial no inverno de 2023 (c).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas águas subterrâneas, os agrotóxicos mais detectados foram bentazona, ciproconazol, profenofós, metsulfurom-metílico e 2,4-D, todos com frequência superior a 60% (Figura 9, Apêndice B). No verão, o 2,4-D dá lugar ao tebuconazol,

sendo que este e os demais foram detectados em mais de 80% das amostras. No inverno, os agrotóxicos mais frequentemente detectados foram o fipronil, o penoxsulam, o ciproconazol, a bentazona e a atrazina, todos em mais de 75% das amostras. Todos estes compostos possuem lixiviabilidade moderada a alta, com exceção do profenofós e do penoxsulam, que possuem baixa lixiviabilidade (IUPAC, 2024). O profenofós é novamente uma exceção e a sua presença na água subterrânea, juntamente com a penoxsulam, portanto, deve estar associada à intensidade e/ou modo da aplicação e/ou à aplicação em locais onde a recarga é facilitada e rápida.

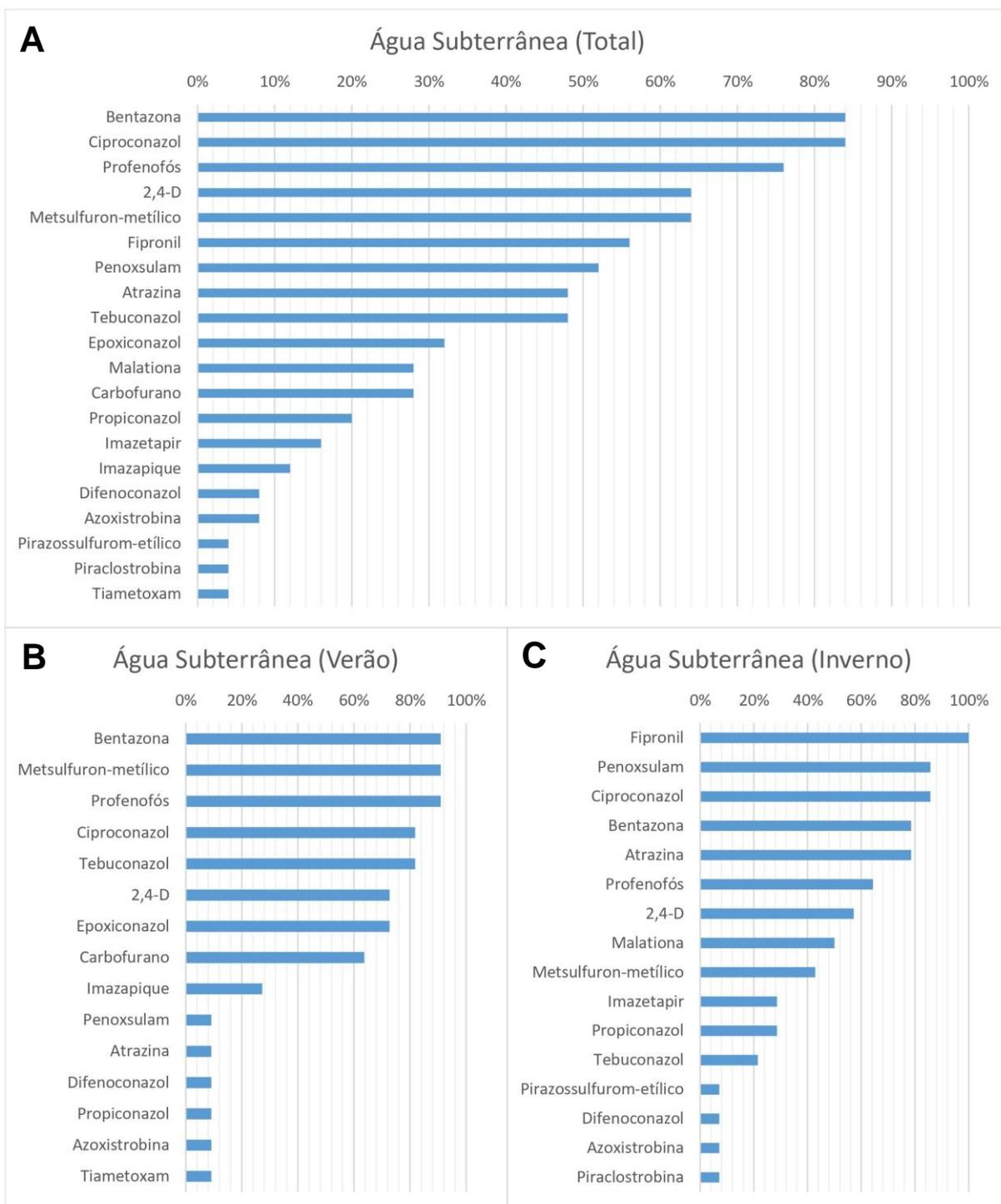
No caso do ciproconazol, a FD total chega a quase 90%, sendo que no verão foi ligeiramente menor que no inverno, 86% e 92%. Bentazona também teve comportamento semelhante, sendo detectada em 77% das amostras do verão e 84% das amostras do inverno. No entanto, a maior parte dos agrotóxicos analisados teve diferenças importantes na FD entre uma amostragem e outra, com destaque para o fipronil, não tendo sido detectado no verão e detectado em todas as amostras do inverno. O fipronil é um dos agrotóxicos mais comumente detectados nas águas superficiais dos Estados Unidos, junto com seus principais metabólitos, fipronil desulfinil, fipronil sulfona, fipronil sulfeto e fipronil amida (Budd *et al.*, 2015; Miller *et al.*, 2020; Van Metre *et al.*, 2017). A atrazina também foi mais frequentemente detectada no inverno, sendo que no verão foi mais detectada nas águas superficiais do que nas subterrâneas (Figuras 8 e 9).

Como mencionado anteriormente, os inseticidas e demais agrotóxicos são geralmente mais aplicados no verão e na primavera (Halbach *et al.*, 2021; Lorenz *et al.*, 2017). Portanto, deveriam ser mais frequentemente detectados nas águas superficiais nesta estação, pois estas são mais acessíveis via escoamento superficial. A não detecção de fipronil e de outros agrotóxicos ou mesmo a menor FD de outros no verão em comparação ao inverno de 2023, pode estar relacionada aos baixos índices de precipitação que ocorreram nesse período.

Outro motivo pode ser associado às propriedades físico-químicas de cada composto. O fipronil por exemplo, é classificado como apenas ligeiramente móvel. No fim do verão, após amostragem desta estação e antes da amostragem de inverno, as chuvas superaram os patamares normais (Figura 5), ocasionando a lixiviação deste composto do solo para as águas subterrâneas, uma vez que é moderadamente persistente e de lixiviabilidade moderada. O caminho até as águas

subterrâneas via infiltração e lixiviação seria um processo mais demorado, fazendo com que este composto fosse detectado somente no inverno. Outra explicação para isso seria a sua persistência em água significativa ($t_{1/2}$ médio de 54 dias).

Figura 9 - Frequência de detecção dos agrotóxicos em todos os pontos de água subterrânea ao longo do ano (a), em todos os pontos de água subterrânea no verão de 2023 (b) e em todos os pontos de água subterrânea no inverno de 2023 (c).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A contaminação das águas superficiais pode ter se dado via escoamento superficial carreando o fipronil ligado às partículas de solo mobilizadas, processo no qual o fipronil tem médio potencial, e/ou pelo fluxo de base a partir das águas subterrâneas contaminadas. Tal comportamento do fipronil também foi observado por Halbach *et al.* (2021), que atribuíram as concentrações acima do permitido em águas superficiais ao carreamento do fipronil remanescente no solo de aplicações em anos anteriores.

O carbofurano, proibido no Brasil desde 2017, foi detectado em 73% das amostras do verão e em nenhuma do inverno, sendo ligeiramente mais detectado em amostras superficiais (82%) do que em subterrâneas (64%). Já a azoxistrobina, foi mais detectada nas águas superficiais (50%), especialmente no inverno (73%) e nos pontos de amostragem mais distantes das áreas de nascente. Nas águas subterrâneas, foi detectada em apenas 8% das amostras, com uma detecção no mesmo poço (SUB05) em cada período. O propiconazol teve comportamento semelhante, sendo detectado em 45% das amostras superficiais, predominando no inverno, com detecções em 73% das amostras, especialmente as mais distantes das áreas de nascente, assim como a azoxistrobina. Nas águas subterrâneas, foi detectado em 20% das amostras, especialmente no inverno (29%).

Dois dos agrotóxicos detectados, pirazossulfurom-etílico e penoxsulam, são herbicidas cujo uso autorizado no Brasil se dá somente para lavouras de arroz, as quais não ocorrem na área de estudo. Chiarello *et al.* (2017) se depararam com uma problemática semelhante, e atribuíram a detecção de agrotóxicos não autorizados para uso nos cultivos da área de estudo à usos indevidos em outras culturas, como a soja.

De todos os agrotóxicos detectados nas amostras, apenas a atrazina, o imazapique, o imazetapir, o ciproconazol, o profenofós e o pirazossulfurom-etílico foram quantificados acima do LOQ em pelo menos um ponto de amostragem. Destes, somente a atrazina e o imazetapir tiveram quantificações tanto no verão quanto no inverno. O pirazossulfurom-etílico só foi quantificado no inverno, sendo que os demais foram quantificados somente no verão. O intervalo das concentrações obtidas é demonstrado na Tabela 3. Nenhuma amostra de água subterrânea, tanto no verão quanto no inverno, excedeu o valor máximo permitido (VMP) para nenhum agrotóxico pela legislação brasileira para consumo humano (Brasil, 2017b), o principal uso dado à água captada pelos poços na área de estudo.

Nas águas superficiais, as amostras do verão dos poços SUP17 e SUP24 excederiam este limite para o agrotóxico profenofós, cujo VMP é de $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$. No entanto, as águas superficiais da área de estudo não são utilizadas para consumo humano, o uso principal seria para dessedentação animal. A legislação brasileira não determina nenhum VMP para o profenofós para o uso de dessedentação animal. Estes pontos estão situados na zona urbana e periurbana a jusante da zona urbana, respectivamente, o que indica que o uso do solo urbano tende a aumentar a concentração deste inseticida na água superficial no verão.

Tabela 3 - Agrotóxicos quantificados e intervalo de concentrações obtidas nas amostras.

Agrotóxicos quantificados	Época	Intervalo de concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pontos quantificados
Atrazina	Verão	0,012	SUP23
Atrazina	Inverno	0,012	SUB09
Imazapique	Verão	0,011 – 0,015	SUB02; SUB08; SUB10; SUP16; SUP17; SUP18; SUP20; SUP21; SUP22
Imazetapir	Verão	0,017	SUP15
Imazetapir	Inverno	0,012 – 0,028	SUB01; SUB02; SUB12; SUB14; SUP17; SUP18; SUP20; SUP21; SUP23; SUP24; SUP25
Ciproconazol	Verão	0,047 – 0,051	SUP15; SUP21
Profenofós	Verão	0,2 – 1,088	SUB02; SUB03; SUB07; SUP16; SUP17; SUP24
Pirazossulfurom-etílico	Inverno	0,085 – 0,088	SUB07 - SUP23

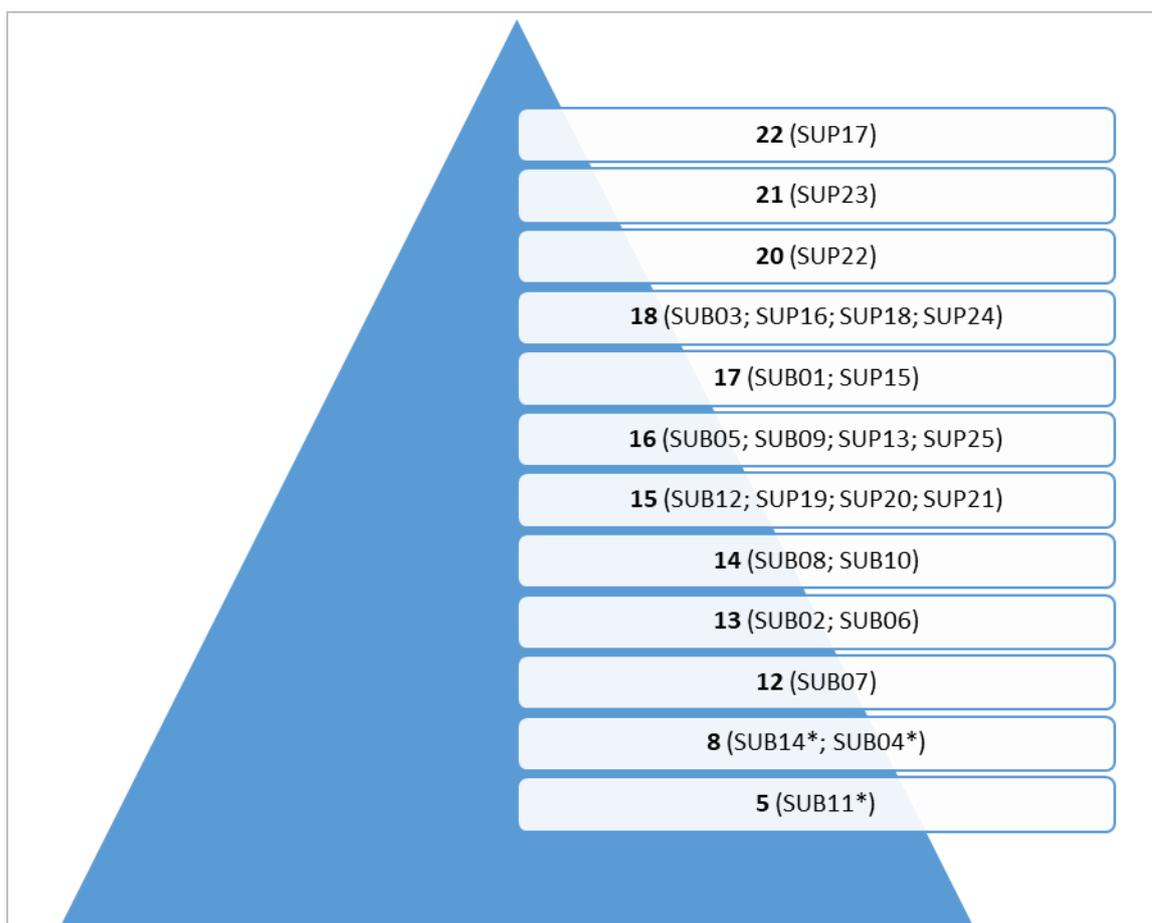
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os agrotóxicos mais detectados não foram necessariamente os agrotóxicos que apresentaram as maiores concentrações. No verão, dois dos quatro agrotóxicos mais detectados, 2,4-D e metsulfuron-metílico, não foram quantificados em nenhuma amostra. Todas as 19 detecções foram abaixo do LOQ. No entanto, o profenofós, que foi o agrotóxico com maior número de detecções nesse período, foi também o que teve a maior concentração média (Apêndice C). O agrotóxico com a segunda maior concentração média neste período foi o imazapique, que foi detectado em 9

pontos, todas acima do LOQ. No inverno o comportamento foi semelhante neste quesito. O agrotóxico com a maior concentração média foi o pirazossulfurom-etílico, que teve apenas duas detecções. Quatro dos cinco agrotóxicos mais detectados, incluindo o fipronil, que foi detectado em todas as amostras, não foram detectados acima do LOQ em nenhum ponto.

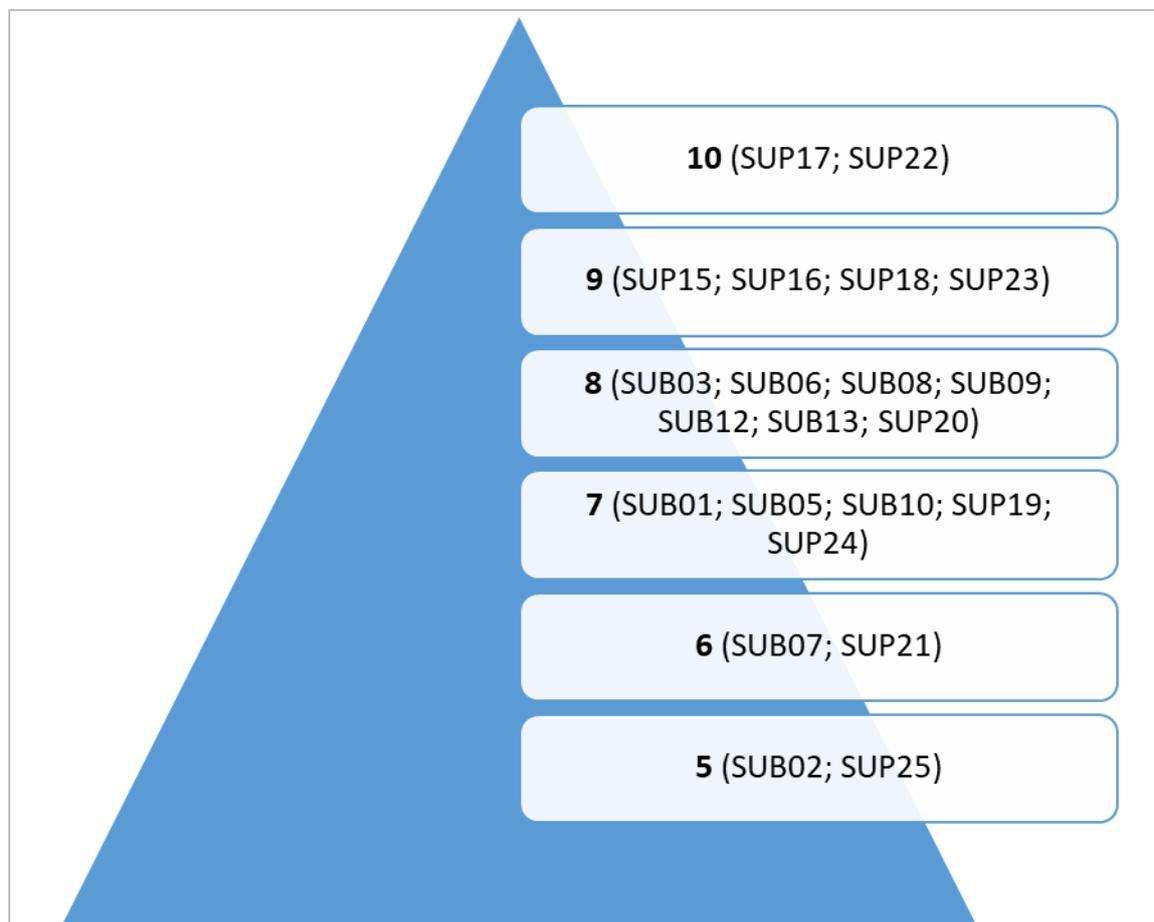
Os pontos com os maiores números de detecções em ambos os períodos, foram predominantemente de águas superficiais, especialmente os pontos SUP 17 (22 detecções), SUP23 (21 detecções) e SUP22 (20 detecções) (Figura 10). O ponto de amostragem de água subterrânea com maior número de detecções foi o SUB03, com 18, seguido do SUB01, com 17. No verão, os pontos com maiores números de detecções também foram superficiais, SUP17 e SUP22, com 10 detecções cada, e SUP15, SUP16, SUP18 e SUP23, com 9 detecções cada (Figura 11).

Figura 10 - Ranking do número de detecções nos pontos de amostragem para o verão e o inverno de 2023.



Fonte: Elaborado pelo autor. * Os pontos SUB04, SUB11 e SUB14 foram amostrados apenas uma vez, no inverno.

Figura 11 - Ranking do número de detecções nos pontos de amostragem somente para o verão de 2023.



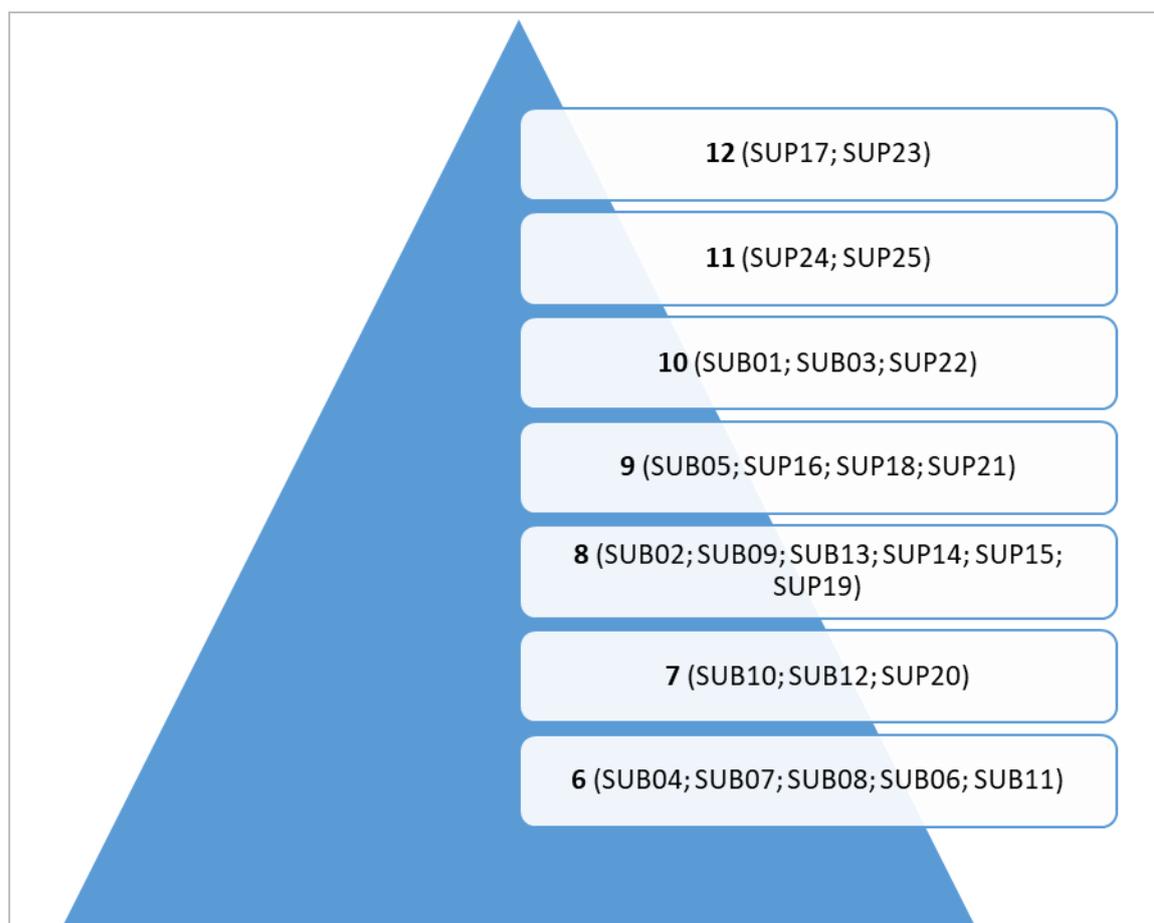
Fonte: Elaborado pelo autor. Os pontos SUB04, SUB11 e SUB14 não foram amostrados no verão.

O ponto de amostragem de água subterrânea com maior número de detecções foi novamente o SUB03, com 8 detecções, assim como os pontos SUB06, SUB08, SUB09, SUB12 e SUB13. No inverno, assim como no verão, os pontos de amostragem de águas superficiais tiveram mais detecções, com destaque, novamente, para os pontos SUP17 e SUP23, ambos com 12 detecções cada, e os pontos SUP24 e SUP25, com 11 detecções cada (Figura 12). O ponto SUP22 teve 10 detecções. Os pontos de amostragem de água subterrânea com maior número de detecções foram os pontos SUB01 e SUB03, com 10 detecções em cada um.

Os quatro pontos com mais detecções no inverno, SUP17, SUP23, SUP24 e SUP25, estão localizados nas proximidades da foz do Arroio Encantado (Figura 13), indicando uma maior concentração de compostos carregados para as águas superficiais ao longo da sub-bacia. Por estarem localizados nas proximidades da foz

do Arroio Encantado, o gradiente do canal fluvial nestes pontos tende a ser menor (Bradshaw; Abbott; Gelsthorpe, 1978; Fernandes, 2014). Dois deles (SUP24 e SUP25) estão sob influência do reservatório da UHE Passo São José, apresentando características quase lânticas (Figura 13).

Figura 12 - Ranking do número de detecções nos pontos de amostragem somente para o inverno de 2023.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os pontos SUP22 e SUP23 estão localizados no Arroio Santa Bárbara, um afluente do Arroio Encantado, sendo o SUP22 a montante. Ambos têm alto número de detecções tanto no inverno quanto no verão, indicando que esta sub-bacia tem importante aporte de agrotóxicos e/ou características que dificultam a sua degradação. Já os pontos SUB01 e SUP17, que tiveram grande número de detecções, sendo o segundo o ponto com mais detecções, estão situados em zona urbana (Figura 14), o que pode indicar que pelo menos parte dos agrotóxicos detectados nestes pontos pode ter origem na porção urbanizada da sub-bacia.

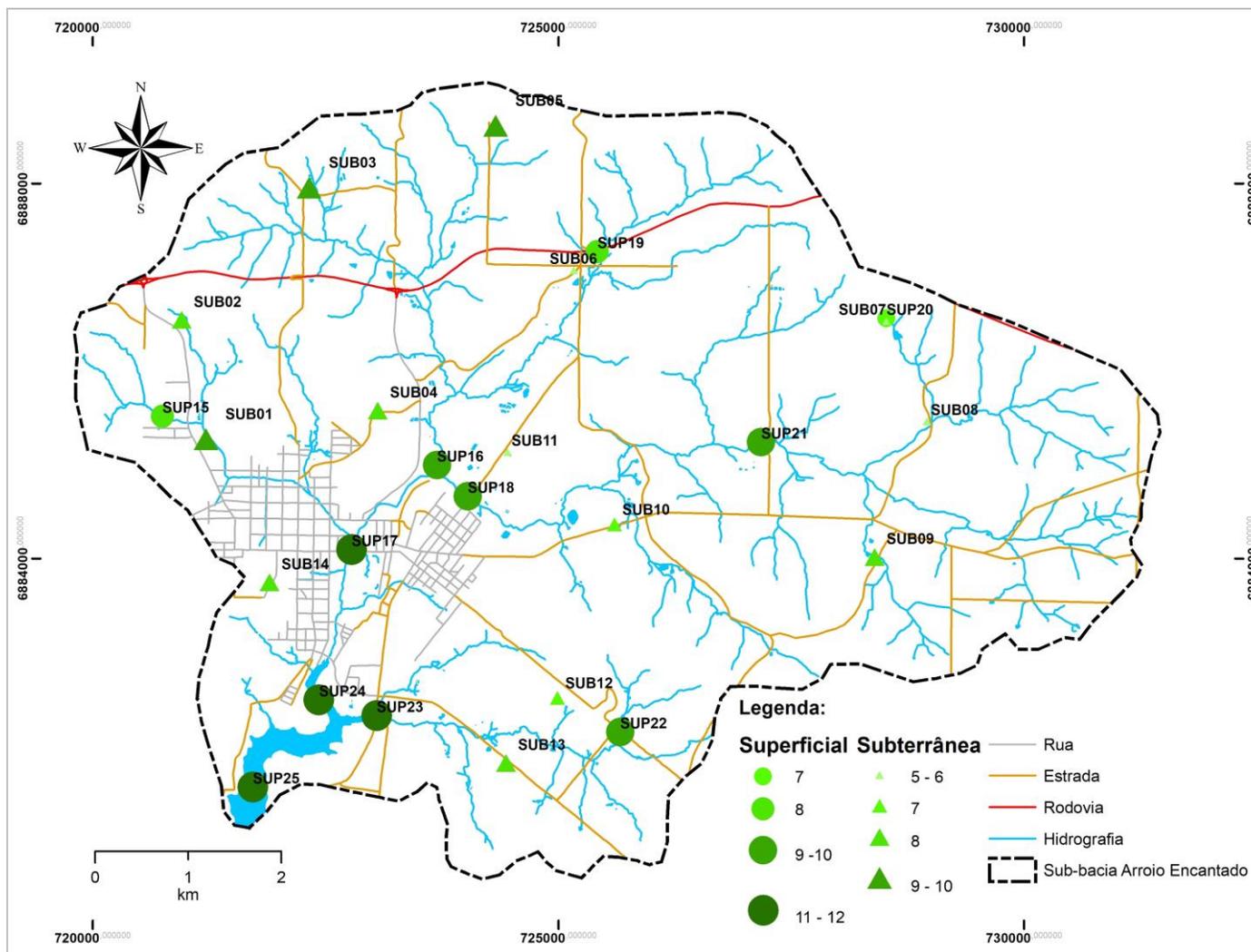
Halbach *et al.* (2021) encontraram uma relação, embora fraca ($r = 0,27 - 0,35$), entre alguns agrotóxicos, como o 2,4-D, utilizado para eliminar plantas daninhas, e a ocupação urbana. Miller *et al.* (2020) verificaram que nos Estados Unidos, na maioria dos cursos d'água onde o fipronil excedeu os níveis de toxicidade estavam na relativamente urbanizada região Sudeste. Halbach *et al.* (2021) atribuíram a presença significativa do fipronil em águas urbanas ao seu uso como formicida e como produto veterinário contra pulgas. A contaminação por agrotóxicos pode contribuir para o que é conhecido como síndrome dos cursos d'água urbanos, como é o caso do SUP17, uma porção do Arroio Encantado muito afetada por despejos de esgotos domésticos, alterações no canal, no fluxo e na vegetação ripária do curso d'água.

Os pontos com menor número de detecções são predominantemente de água subterrânea, com destaque para os pontos SUB07, SUB02 e SUB06. No verão, os pontos superficiais SUP25 e SUP21 também tiveram poucas detecções, 5 e 6, respectivamente. Já no inverno, os pontos com menos detecções foram os pontos SUB06; SUB07, SUB08 e SUB11, com 6 detecções cada. Destes, o ponto SUB11 foi amostrado somente neste período. Este ponto de amostragem também se encontra relativamente próximo aos pontos SUB06 e SUB07, que também tiveram poucas detecções (Figura 13). O ponto SUP25, situado próximo a foz do Arroio Encantado (Figuras 13, 14 e 15), teve uma variação importante no número de detecções entre as estações, sendo um dos pontos com menor número no verão e um dos pontos com maior número no inverno.

4.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE AGROTÓXICOS E SUA PROPAGAÇÃO NOS CORPOS HÍDRICOS

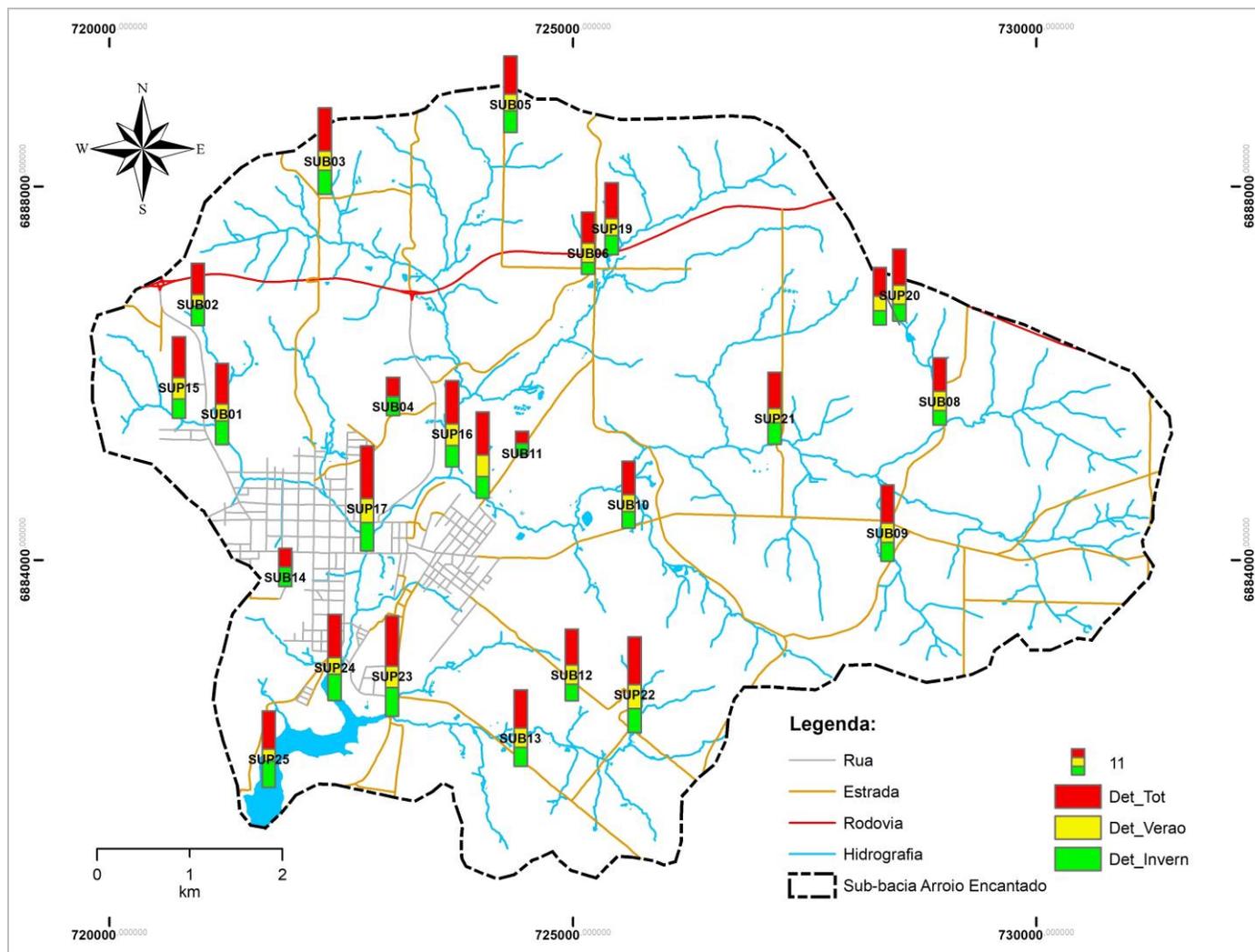
A análise da correlação de Spearman entre as frequências de detecção (FDs) para cada agrotóxico, demonstradas nas Figuras 7, 8 e 9, e as propriedades físico-químicas destes (solubilidade, K_{oc} , $\log K_{ow}$ e $t_{1/2}$), demonstradas no Quadro 1, demonstrou que, com um intervalo de confiança de 95%, somente a correlação entre a FD para as águas subterrâneas no verão e o $t_{1/2}$ é significativa ($r = 0,49$, $p < 0,05$). No entanto, se o intervalo de confiança considerado for de 90%, outras nove correlações também são significativas. A Tabela 4 traz todas as correlações significativas obtidas nesta análise.

Figura 13 - Número de detecções de agrotóxicos nos pontos de amostragem no inverno de 2023.



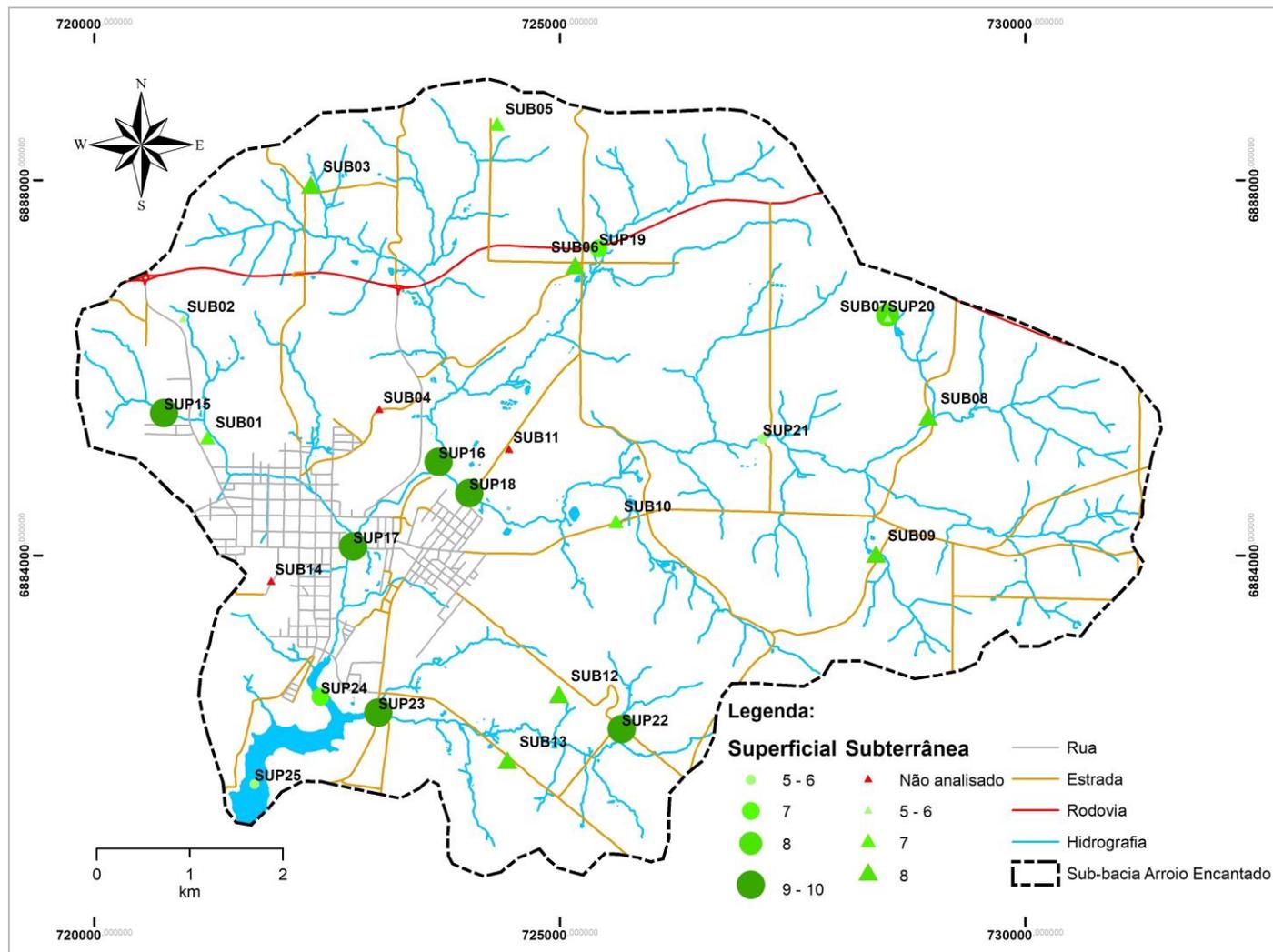
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14 - Número de detecções de agrotóxicos nos pontos de amostragem no verão e no inverno de 2023 e em ambos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 - Número de detecções de agrotóxicos nos pontos de amostragem no verão de 2023.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 - Resultados e avaliação da análise da correlação de Spearman entre as frequências de detecção para cada agrotóxico e as propriedades físico-químicas destes (solubilidade, K_{oc} , $\log K_{ow}$ e $t_{1/2}$).

Frequência de Detecção (%)	Propriedade Físico-química	r Spearman	p	Correlação
Água subterrânea (verão)	$t_{1/2}$	0,49	< 0,05	Baixa e positiva
Água subterrânea (verão)	Solubilidade	0,36	< 0,1	Baixa e positiva
Água subterrânea (verão)	$\log K_{ow}$	-0,38	< 0,1	Baixa e negativa
Água subterrânea (total)	$t_{1/2}$	0,42	< 0,1	Baixa e positiva
Água superficial (verão)	Solubilidade	0,34	< 0,1	Baixa e positiva
Água superficial (verão)	$\log K_{ow}$	-0,38	< 0,1	Baixa e negativa
Água superficial (total)	$\log K_{ow}$	-0,37	< 0,1	Baixa e negativa
Água superficial (total)	$t_{1/2}$	0,43	< 0,1	Baixa e positiva
Verão 2023	Solubilidade	0,35	< 0,1	Baixa e positiva
Verão 2023	$\log K_{ow}$	-0,39	< 0,1	Baixa e negativa

Fonte: Elaborado pelo autor.

Sete das dez correlações significativas, tanto com intervalo de confiança de 95% quanto 90%, são associadas ao verão, seja exclusivamente para água subterrânea ou superficial ou para ambas em conjunto. As outras três correlações significativas se referem à FD total de água subterrânea (com $t_{1/2}$) e de água superficial (com $t_{1/2}$ e $\log K_{ow}$). Portanto, nenhuma correlação relacionada a FD no inverno foi significativa. Todas as correlações foram avaliadas como baixas, sendo positivas para solubilidade e $t_{1/2}$ e negativas para $\log K_{ow}$. Outro aspecto notável é que a única propriedade físico-química entre as quatro analisadas que não teve nenhuma correlação significativa foi o K_{oc} . Uma possível explicação pode ser a quantidade de matéria orgânica nos neossolos litólicos da região, já que o K_{oc} representa a tendência de um composto a ficar adsorvido na matéria orgânica no solo.

Halbach *et al.* (2021) também verificaram uma correlação significativa baixa entre as FDs de agrotóxicos e os seus $t_{1/2}$ em água, mas não entre as FDs e a

solubilidade dos agrotóxicos. Eles atribuíram a inexistência de correlação significativa entre a solubilidade e as FDs ao fato de que os agrotóxicos podem ser transportados das lavouras tanto na forma dissolvida quanto ligados à partículas durante o escoamento superficial.

Como as chuvas foram menos intensas no verão (219,6 mm), em comparação ao inverno (422,8 mm), isto pode indicar que os processos de dispersão dos agrotóxicos através da bacia hidrográfica ficam mais suscetíveis às características físico-químicas de cada um deles em períodos de chuvas escassas. Já em períodos de chuvas intensas, estas características têm pouca influência na dispersão, e os usos do solo na área de contribuição também passam a ser mais importantes para determinar o número de compostos detectados nas águas superficiais. O volume e a intensidade de água do escoamento superficial e subsuperficial e da lixiviação, principais processos hidrológicos de dispersão de agrotóxicos, em conjunto com os usos do solo, têm um impacto maior em períodos mais chuvosos.

Embora a correlação seja baixa, quanto maior a solubilidade e o $t_{1/2}$ de um composto, maior a sua chance de ser detectado nas águas em períodos de estiagem. Já para o $\text{Log } K_{ow}$, que demonstra a tendência à bioconcentração dos compostos, quanto maior esta tendência, menor será a sua chance de ser detectado nas águas em períodos de estiagem. Isto pode indicar que, especialmente em períodos de estiagem, a fauna e a flora podem ser importantes fontes de concentração de agrotóxicos, conseqüentemente resultando na sua remoção da água.

4.3 INFLUÊNCIA DO USO DO SOLO NA CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS POR AGROTÓXICOS

Foi realizada uma análise da correlação de Spearman entre as frequências de detecção (FDs) total, no verão e no inverno para cada ponto de amostragem e o uso do solo na área de contribuição para os pontos de amostragem superficiais, além da área de contribuição dentro da sub-bacia e da largura do canal no ponto de coleta. Para as amostras subterrâneas, foi utilizado o uso do solo de uma área com raio de 500 metros no entorno do poço, além da profundidade total do poço, quando disponível. Os dados de uso do solo para esta análise foram obtidos a partir do

geoprocessamento dos dados de Projeto Mapbiomas (2024) e Hasenack e Weber (2010).

Esta análise demonstrou que, com um intervalo de confiança de 95%, 13 correlações foram significativas ($p < 0,05$), sendo todas positivas, com destaque para as relacionadas à FD de agrotóxicos no inverno para a totalidade das amostras e somente para as amostras superficiais. Todas as correlações significativas no intervalo de confiança de 95% são demonstradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados e avaliação da análise da correlação de Spearman entre as frequências de detecção para cada agrotóxico e os usos do solo e área de contribuição e largura do canal para os pontos de amostragem superficiais e profundidade total para os pontos de amostragem subterrâneos.

Frequência de Detecção (%)	Uso do solo / Característica	r Spearman	p	Correlação
Inverno 2023	Agricultura (área total)	0,48	< 0,05	Baixa e positiva
Inverno 2023	Agropecuária (área total)	0,50	< 0,05	Moderada e positiva
Inverno 2023	Urbano (porcentagem)	0,46	< 0,05	Baixa e positiva
Inverno 2023	Urbano (área total)	0,60	< 0,05	Moderada e positiva
Inverno 2023	Floresta (área total)	0,64	< 0,05	Moderada e positiva
Total	Agricultura (área total)	0,47	< 0,05	Baixa e positiva
Total	Agropecuária (área total)	0,51	< 0,05	Moderada e positiva
Total	Urbano (área total)	0,54	< 0,05	Moderada e positiva
Água superficial (inverno)	Agricultura (área total)	0,70	< 0,05	Alta e positiva
Água superficial (inverno)	Agropecuária (área total)	0,66	< 0,05	Moderada e positiva
Água superficial (inverno)	Floresta (área total)	0,62	< 0,05	Moderada e positiva
Água superficial (inverno)	Área de contribuição	0,66	< 0,05	Moderada e positiva
Água superficial (inverno)	Largura do canal	0,77	< 0,05	Alta e positiva

Fonte: Elaborado pelo autor.

Não houve nenhuma correlação significativa com as FDs exclusivas das águas subterrâneas a um intervalo de confiança de 95%, somente a 90%. Cinco das treze correlações significativas a um intervalo de confiança de 95% são exclusivas para as FDs nas águas superficiais. Isto demonstra que a qualidade das águas superficiais é mais suscetível ao uso do solo em comparação com as águas subterrâneas. Tal conclusão era esperada, uma vez que as águas superficiais são mais suscetíveis ao aporte de poluentes carregados pelo escoamento superficial. Também pode indicar que a área com um raio de 500 metros no entorno do poço pode não coincidir com a área de recarga do aquífero que flui para o poço em questão.

A maior parte das correlações também se refere às FDs no inverno. O inverno de 2023 foi mais chuvoso que o verão (Figura 5), potencialmente ocasionando um volume de escoamento superficial maior e, conseqüentemente, um maior carregamento de agrotóxicos dos locais de aplicação para os cursos d'água. Como houve pouca chuva no verão, e o principal mecanismo de transporte de agrotóxicos são as águas pluviais, não houve correlações significativas com o uso do solo. Aparentemente, quanto maior o volume de chuvas na sub-bacia, maior é a dependência do uso do solo para a FD de agrotóxicos nas águas superficiais.

A correlação significativa com o maior r foi entre a FD de agrotóxicos no inverno para as amostras superficiais e a largura do canal do curso d'água ($r = 0,77$, $p < 0,05$). A correlação entre FD de agrotóxicos no inverno para as amostras superficiais e a área de contribuição foi moderada ($r = 0,66$, $p < 0,05$). Como estas duas características são relacionadas, a largura do canal de um curso d'água tende a aumentar com o aumento da área de contribuição, há a indicação de que para as águas superficiais, os pontos mais a jusante são mais suscetíveis à detecção de agrotóxicos em períodos chuvosos.

Lorenz *et al.* (2017) verificaram que na Dinamarca, os cursos d'água com largura de canal superior a 5 metros têm concentrações somadas médias significativamente mais baixas do que cursos d'água com largura de canal entre 2 e 5 metros e inferiores a 2 metros. Entretanto, o número de agrotóxicos detectados e a FD dos compostos mais detectados no estudo, não foram significativamente diferentes entre as categorias de largura de cursos d'água, indicando que as concentrações máximas, e não a quantidade de agrotóxicos detectados, foram consideravelmente influenciadas pelo tamanho do fluxo. O aumento da soma das

concentrações com a diminuição do tamanho dos cursos d'água foi atribuído por estes autores à combinação de alta conectividade com áreas agrícolas e baixo volume de água, o que gera curvas de resposta hidrológica íngremes após eventos de precipitação intensa. Para a sub-bacia do Arroio Encantado, foi verificado que a largura do canal aparentemente tem influência no número de agrotóxicos detectados e conseqüentemente na FD em períodos chuvosos, o que pode estar relacionado a diferenças ambientais, incluindo vegetação ripária e características do solo entre a sub-bacia do Arroio Encantado e a Dinamarca.

Os usos do solo para agricultura (somente cultivos de grãos) e para agropecuária (agricultura juntamente com pastagem, mosaico de usos e silvicultura) tiveram correlações positivas baixas, moderadas e alta com as FDs no inverno de 2023, total e no inverno para as águas superficiais. Todas estas correlações se deram com as áreas totais de agricultura e agropecuária e não com a porcentagem desta dentro da área de contribuição ou da área com raio de 500 metros no entorno do poço. Isto indica que quanto maior, em termos de área total, a área agrícola que drena para um ponto de água superficial, maior será o número de agrotóxicos detectados em períodos chuvosos.

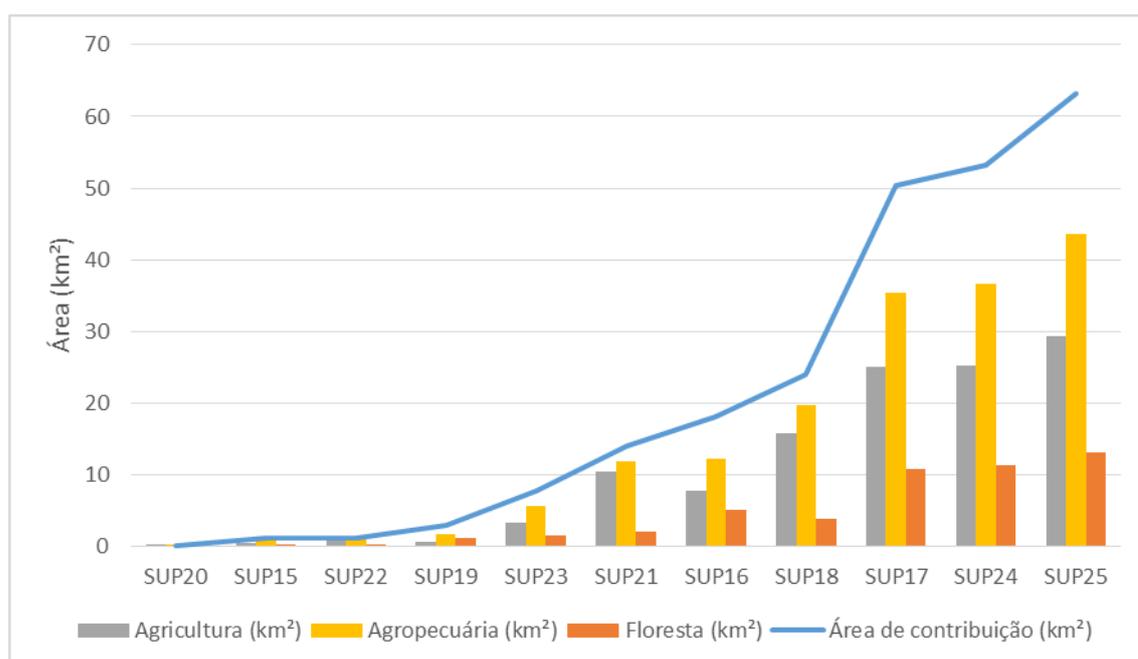
Cabe ressaltar que a área total destes usos do solo tende a aumentar com o aumento do tamanho da área de contribuição, o que explica as correlações com a largura do canal do curso d'água e a área de contribuição, conforme pode ser visualizado na Figura 16. Analisando cada agrotóxico individualmente, Halbach *et al.* (2021) verificaram que muitos deles mostraram uma correlação de Spearman significativa ($p < 0,05$) com os principais tipos de culturas cultivadas na respectiva bacia hidrográfica.

O uso do solo de floresta (área total) também teve correlações significativas moderadas e positivas com as FDs para o inverno de 2023 e água superficial (inverno). Isto provavelmente se deve ao fato de que a área total de floresta tende a aumentar com o aumento da área de contribuição, e conseqüentemente dos usos do solo para agricultura e agropecuária, sendo estes os responsáveis pelo aumento das detecções (Figura 16).

O uso do solo urbano também teve correlações significativas baixas (0,46, inverno 2023 com porcentagem de área urbanizada) e moderadas (0,60, inverno de 2023 e 0,54, total com área total urbanizada). Alguns estudos já haviam verificado este tipo de correlação entre contaminação de águas superficiais e áreas

urbanizadas (Halbach *et al.*, 2021; Van Metre *et al.*, 2017; Van Metre *et al.*, 2019) e também correlacionados à ocorrência de chuvas intensas (Weston *et al.*, 2015). Em áreas urbanas, os agrotóxicos podem ser usados para eliminação de plantas daninhas em logradouros públicos e áreas privadas e para eliminação de insetos, como no caso do fipronil, que é utilizado como formicida em jardins.

Figura 16 - Relação entre a área de contribuição e os usos do solo para agricultura, agropecuária e floresta.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Cabe ressaltar que a capina química em zonas urbanas e periurbanas, ou seja, o controle de ervas daninhas, tanto em área públicas, como passeios, praças e ruas, quanto em área privadas, não é autorizada pela ANVISA ou por qualquer outro órgão, pois não há nenhum agrotóxico registrado para esta finalidade (Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2010). No Brasil, recentemente tem se utilizado de aplicações de inseticidas para controle do mosquito *Aedes aegypti*, vetor de doenças como dengue e chikungunya.

4.4 RISCO ECOLÓGICO

A análise de risco ecológico demonstrou que a biota aquática pode estar sofrendo efeitos adversos importantes em função da concentração de alguns agrotóxicos em alguns pontos das águas superficiais da sub-bacia do Arroio

Encantado (Figuras 17 e 18). O profenofós foi o agrotóxico que apresentou o maior quociente de risco ecológico, sendo caracterizado como muito alto para os peixes em 3 pontos de amostragem no verão, SUP16, SUP17 e SUP24 (Figura 17). O quociente de risco ecológico do profenofós no verão também foi moderado a alto para invertebrados nestes mesmos pontos. Os quocientes do profenofós, assim como os do pirazossulfurom-etílico, não puderam ser calculados para algas e plantas aquáticas, em função da falta de dados de referência. O quociente de risco do imazapique para plantas aquáticas não pôde ser calculado pelo mesmo motivo.

Figura 17 - Quocientes de risco para os agrotóxicos quantificados em água superficial no verão de 2023.

A	SUP15	SUP16	SUP17	SUP18	SUP19	SUP20	SUP21	SUP22	SUP23	SUP24	SUP25
Atrazina	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0006	-	-
Imazapique	-	0,00011	0,00015	0,00012	-	0,00012	0,00014	0,00012	-	-	-
Imazetapir	0,00002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ciproconazol	0,00728	-	-	-	-	-	0,00792	-	-	-	-
Profenofós	-	10,50	54,40	-	-	-	-	-	-	33,25	-
B	SUP15	SUP16	SUP17	SUP18	SUP19	SUP20	SUP21	SUP22	SUP23	SUP24	SUP25
Atrazina	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0048	-	-
Imazapique	-	0,00011	0,00015	0,00012	-	0,00012	0,00014	0,00012	-	-	-
Imazetapir	0,00002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ciproconazol	0,21	-	-	-	-	-	0,22	-	-	-	-
Profenofós	-	0,42	2,18	-	-	-	-	-	-	1,33	-
C	SUP15	SUP16	SUP17	SUP18	SUP19	SUP20	SUP21	SUP22	SUP23	SUP24	SUP25
Atrazina	-	-	-	-	-	-	-	-	0,012	-	-
Imazapique	-	0,22	0,29	0,24	-	0,24	0,27	0,24	-	-	-
Imazetapir	0,00024	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ciproconazol	0,23	-	-	-	-	-	0,25	-	-	-	-
Profenofós*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D	SUP15	SUP16	SUP17	SUP18	SUP19	SUP20	SUP21	SUP22	SUP23	SUP24	SUP25
Atrazina	-	-	-	-	-	-	-	-	0,63	-	-
Imazapique*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Imazetapir	2,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ciproconazol	0,80	-	-	-	-	-	0,87	-	-	-	-
Profenofós*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor. A: Peixes; B: Invertebrados; C: Algas; D: Plantas aquáticas. Quocientes de risco < 0,01: Inexistentes (verde escuro); Entre 0,01 e 0,1: Pequenos (verde claro); Entre 0,1 e 1: Moderados (Amarelo); Entre 1 e 10: Altos (Vermelho); > 10: Muito altos (Preto). * Sem dados de NOEC, EC₅₀ ou LC₅₀ para este organismo.

Figura 18 - Quocientes de risco para os agrotóxicos quantificados em água superficial no inverno de 2023.

A	SUP15	SUP16	SUP17	SUP18	SUP19	SUP20	SUP21	SUP22	SUP23	SUP24	SUP25
Pirazossulfurom-etílico	-	-	-	-	-	-	-	-	4,25	-	-
Imazetapir	-	-	0,00001	0,00001	-	0,00001	0,00001	-	0,00002	0,00001	0,00001
B	SUP15	SUP16	SUP17	SUP18	SUP19	SUP20	SUP21	SUP22	SUP23	SUP24	SUP25
Pirazossulfurom-etílico	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	-
Imazetapir	-	-	0,00001	0,00001	-	0,00001	0,00001	-	0,00002	0,00001	0,00001
C	SUP15	SUP16	SUP17	SUP18	SUP19	SUP20	SUP21	SUP22	SUP23	SUP24	SUP25
Pirazossulfurom-etílico*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Imazetapir	-	-	0,00018	0,00020	-	0,00018	0,00020	-	0,00023	0,00020	0,00020
D	SUP15	SUP16	SUP17	SUP18	SUP19	SUP20	SUP21	SUP22	SUP23	SUP24	SUP25
Pirazossulfurom-etílico*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Imazetapir	-	-	1,63	1,75	-	1,63	1,75	-	2,00	1,75	1,75

Fonte: Elaborado pelo autor. A: Peixes; B: Invertebrados; C: Algas; D: Plantas aquáticas. Quocientes de risco < 0,01: Inexistentes (verde escuro); Entre 0,01 e 0,1: Pequenos (verde claro); Entre 0,1 e 1: Moderados (Amarelo); Entre 1 e 10: Altos (Vermelho); > 10: Muito altos (Preto). * Sem dados de NOEC, EC₅₀ ou LC₅₀ para este organismo.

Também no verão, os demais agrotóxicos quantificados apresentaram riscos moderados e altos para plantas aquáticas, inexistentes, pequenos e moderados para algas e inexistentes e moderados para invertebrados (Figura 17). O destaque negativo fica com o ciproconazol, que apresentou risco moderado para estes três tipos de organismos em todos os pontos em que foi quantificado. O imazetapir apresentou risco alto somente para plantas aquáticas. Para os peixes, o risco dos demais agrotóxicos quantificados (com exceção do profenofós) foi classificado como inexistente. Os pontos com maior risco à biota foram os pontos SUP17, SUP24, SUP16 e SUP15, todos localizados na porção oeste da sub-bacia, onde predomina o uso do solo urbano e onde há maior aglomeração de pessoas.

No inverno, os maiores quocientes de risco calculados foram para o imazetapir para plantas aquáticas, todos classificados como alto risco em sete dos onze pontos amostrados (Figura 18). O pirazossulfurom-etílico também apresentou risco alto para peixes no ponto SUP23, além de risco moderado para invertebrados neste mesmo ponto. O risco para os demais pontos foi classificado como inexistente. Além do ponto SUP23, os pontos SUP17, SUP18, SUP20, SUP21, SUP24 e SUP25 apresentaram riscos altos nesta estação. Com exceção dos pontos SUP20 e

SUP21, todos estão situados nas porções mais a jusante da sub-bacia, onde também predomina o uso do solo urbano, assim como no verão. Os maiores riscos nesta estação foram obtidos para os pontos sob influência direta do reservatório da UHE Passo São José (SUP23, SUP24 e SUP25), indicando que os agrotóxicos tendem a se acumular nestes locais, aumentando também o risco à biota.

O risco à biota calculado aqui se refere aos compostos individuais, ou seja, o seu efeito sinérgico adverso não foi avaliado. Rossi *et al.* (2024) verificaram que azoxistrobina e ciproconazol, tanto individualmente quanto misturados, bioacumularam em peixes e concluíram que os fungicidas, tanto sozinhos quanto em misturas representam riscos potenciais à saúde dos peixes. Dos agrotóxicos quantificados neste estudo, somente o ciproconazol é um fungicida, e seu risco individual foi classificado como inexistente para peixes, mas moderado para invertebrados, algas e plantas aquáticas.

O risco representado pelos agrotóxicos que foram detectados abaixo do LOQ não foi avaliado, em função da dificuldade de se atribuir um valor numérico confiável à sua concentração. Miller *et al.* (2020) verificaram que o fipronil, um composto detectado em 50% das amostras, sendo todas estas abaixo do LOQ, afeta negativamente a saúde dos cursos d'água podendo ter implicações ecológicas em escala global. Os efeitos adversos sinérgicos representados pela relativa grande porcentagem de detecção de agrotóxicos nas águas superficiais (35%), também devem ser significativos. A água subterrânea, que mantém um aporte constante de água para os corpos hídricos superficiais e mantém o fluxo de base nestes, também possui uma porcentagem relativamente alta de detecção de agrotóxicos, contribuindo para os efeitos ecológicos adversos sinérgicos destes compostos.

Outro fator que pode levar a um subdimensionamento do risco ecológico é a forma de amostragem adotada. Lorenz *et al.* (2017) relataram que a amostragem instantânea, eventual ou a intervalos fixos, é o método mais simples de amostragem, porém, a amostra coletada pode não corresponder ao período de maior concentração ou detectar quantidades menores de agrotóxicos. Um método alternativo para superar essas limitações seria a amostragem contínua de água usando amostradores automáticos ou passivos de água. A contribuição de agrotóxicos persistentes aplicados há muito tempo, mas ainda presentes no meio ambiente também pode aumentar o risco ecológico à biota em pequenos cursos d'água (Rasmussen *et al.*, 2015).

4.5 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS ÁGUAS

O pH da água teve um espectro de variação amplo, entre 6,52 e 10,24. No entanto, os maiores valores são exclusivos das águas subterrâneas, que tiveram variação entre 6,81 e 10,24, ou seja, entre águas pouco ácidas até águas bastante alcalinas. Nas águas superficiais, os valores de pH estão próximos da neutralidade, variando de 6,52 a 7,57. A condutividade elétrica também foi maior nas águas subterrâneas, variando entre 135,3 e 370,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Nas águas superficiais a variação foi entre 74,75 e 143,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A turbidez de todas as amostras de água subterrânea foi zero. Já nas águas superficiais, variou de 0 a 16,5 uT. Os valores obtidos de pH, condutividade elétrica e turbidez e as concentrações dos íons analisados são demonstrados na Tabela 6.

As amostras de seis pontos (SUB01, SUB03, SUB04, SUB05, SUB08 e SUB10) excedem o valor máximo permitido (VMP) para consumo humano, o principal uso dado à água captada pelos poços na área de estudo, de 10 mg L^{-1} do nitrato, estabelecido pela Portaria de Consolidação do Ministério da Saúde Nº 5 de 2017 (Brasil, 2017b). Nenhuma concentração medida dos outros parâmetros nas águas subterrâneas excede os VMPs estabelecidos pela Portaria. Condutividade elétrica, cálcio, magnésio, potássio, carbonato, bicarbonato e brometo não têm VMPs estabelecidos para água de consumo humano.

Como o uso principal das águas superficiais da área de estudo é para dessedentação animal, os VMPs avaliados para estas águas foram os definidos para águas de classe 3 pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 2005 (Brasil, 2005). As águas da classe 3 são as com a qualidade mais inferior que podem ser destinadas à dessedentação animal. Assim como nas águas subterrâneas, o único VMP excedido foi o do nitrato, que também é de 10 mg L^{-1} , nos pontos SUP15 e SUP17. Condutividade elétrica, cálcio, magnésio, potássio, sódio, carbonato, bicarbonato e brometo não têm VMPs estabelecidos para dessedentação animal.

Tabela 6 - Resultados das análises físico-químicas de pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), turbidez (uT) e de íons (mg L^{-1}).

Ponto	pH	Condutividade	Turbidez	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃	CO ₃	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Ca ²⁺
SUB01	6,81	185,2	0	48,56	8,56	0,76	7,23	241,51	0	6,64	2,53	16,6	0,07	0,02
SUB02	9,57	370,5	0	4,43	0,61	0,57	79,52	142,94	63,02	11,88	4,91	2,64	0,68	ND
SUB03	7,75	243,5	0	56,57	8,66	0,69	13,17	194,69	0	4,6	2,32	19,37	0,69	< 0,01
SUB04	7,41	135,3	0	35,25	5,1	0,69	5,66	108,43	0	2,8	0,09	17,05	0,06	0,06
SUB05	7,43	216,75	0	42,18	7,07	0,69	14,25	165,11	0	3,5	0,37	16,24	0,49	ND
SUB06	10,11	291,0	0	11,03	2,63	0,75	57,36	0	191,50	0,67	1,82	0,8	0,33	ND
SUB07	9,58	249,5	0	5,33	1,13	0,52	52,59	113,36	55,75	1,57	1,75	6,54	0,35	< 0,01
SUB08	7,21	159,5	0	39,27	5,81	0,84	6,71	157,72	0	1,58	0,5	17,05	0,09	< 0,01
SUB09	7,14	148,2	0	39,81	6,86	0,76	4,22	108,43	0	3,36	1,03	8,95	0,09	0,02
SUB10	7,59	151,1	0	42,36	2,63	0,68	5,2	120,76	0	2,56	0,6	13,29	0,1	< 0,01
SUB11	10,24	310,0	0	6,49	0,84	0,55	62,05	19,72	118,78	0,82	1,38	2,94	0,45	< 0,01
SUB12	8,10	239,0	0	54,09	3,44	0,85	24,83	199,62	0	1,63	1,95	8,79	0,19	0,02
SUB13	7,24	142,6	0	40,01	5,48	0,72	2,65	140,47	0	1	0,06	7,7	0,54	< 0,01
SUB14	10,14	256,0	0	4,85	0,67	0,49	60,73	155,26	48,48	0,55	1,2	0,59	0,62	ND
SUP15	6,74	99,2	14	30,96	5,49	3,39	2,46	81,33	0	5,62	1,83	11,4	0,7	ND
SUP16	6,67	117,3	9,5	37,63	6,79	2,08	4,09	115,83	0	3,44	0,74	1,76	0,16	< 0,01
SUP17	7,57	143,5	11	42,44	7,93	3,66	13,51	115,83	0	14,83	0,93	25,15	0,37	ND
SUP18	6,87	114,8	11	20,59	6,51	1,93	4,33	115,83	0	2,24	0,39	4,21	0,09	< 0,01
SUP19	6,74	123,0	5,5	31,88	4,76	0,69	2,43	133,08	0	3,95	2,15	2,84	0,06	< 0,01
SUP20	6,52	126,75	0	32,52	5,32	0,33	3,02	118,29	0	5,61	1,27	3,95	0,07	< 0,01
SUP21	7,06	106,8	7,5	11,86	5,75	1,12	5,33	108,43	0	2,16	0,35	7,58	0,08	< 0,01
SUP22	7,37	138,6	16,5	40,09	8,49	1,96	3,31	140,47	0	3,68	0,08	1,37	0,12	0,03
SUP23	7,20	128,55	8	40,85	8,63	2,05	4,83	108,43	0	4,07	12,63	3,52	0,38	ND
SUP24	7,44	89,7	11	10,92	4,21	1,75	3,34	142,94	0	2,52	0,73	6,8	0,1	< 0,01
SUP25	7,34	74,75	11,5	10,18	4	1,8	2,94	54,22	0	2,97	0,55	2,58	0,09	ND
Chuva	-	-	0	1,78	0,28	< 0,25	< 0,25	19,72	0	0,05	0,28	0,69	0,14	ND

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os pontos de amostragem que apresentam concentrações elevadas de nitrato (SUB01, SUB03, SUB04, SUB05, SUB08, SUB10, SUP15 e SUP17) são predominantemente subterrâneos. O nitrato é geralmente considerado um contaminante proveniente da aplicação de fertilizantes, que tende a se acumular com o tempo na água subterrânea. Pan *et al.* (2019) usaram as concentrações de nitrato na água subterrânea como um indicador para rastrear processos antropogênicos. Estas concentrações elevadas podem, portanto, indicar a contaminação destas águas por fertilizantes. Os pontos de amostragem superficiais têm, em geral, uma concentração de potássio ligeiramente superior aos de água subterrânea, em especial os pontos SUP17 e SUP15. O potássio também é utilizado em fertilizantes e as concentrações mais elevadas nas águas superficiais, em especial nestes dois pontos, podem estar associadas à contaminação por fertilizantes a base de potássio.

O ponto SUP17, além de ter as maiores concentrações de nitrato e potássio entre todos os pontos, também tem a maior concentração de cloreto. O cloreto é associado à contaminação por esgotos domésticos e industriais. Este ponto está localizado no centro da zona urbana do município de Cerro Largo e, portanto, as altas concentrações destes três íons devem estar associadas à ocupação humana.

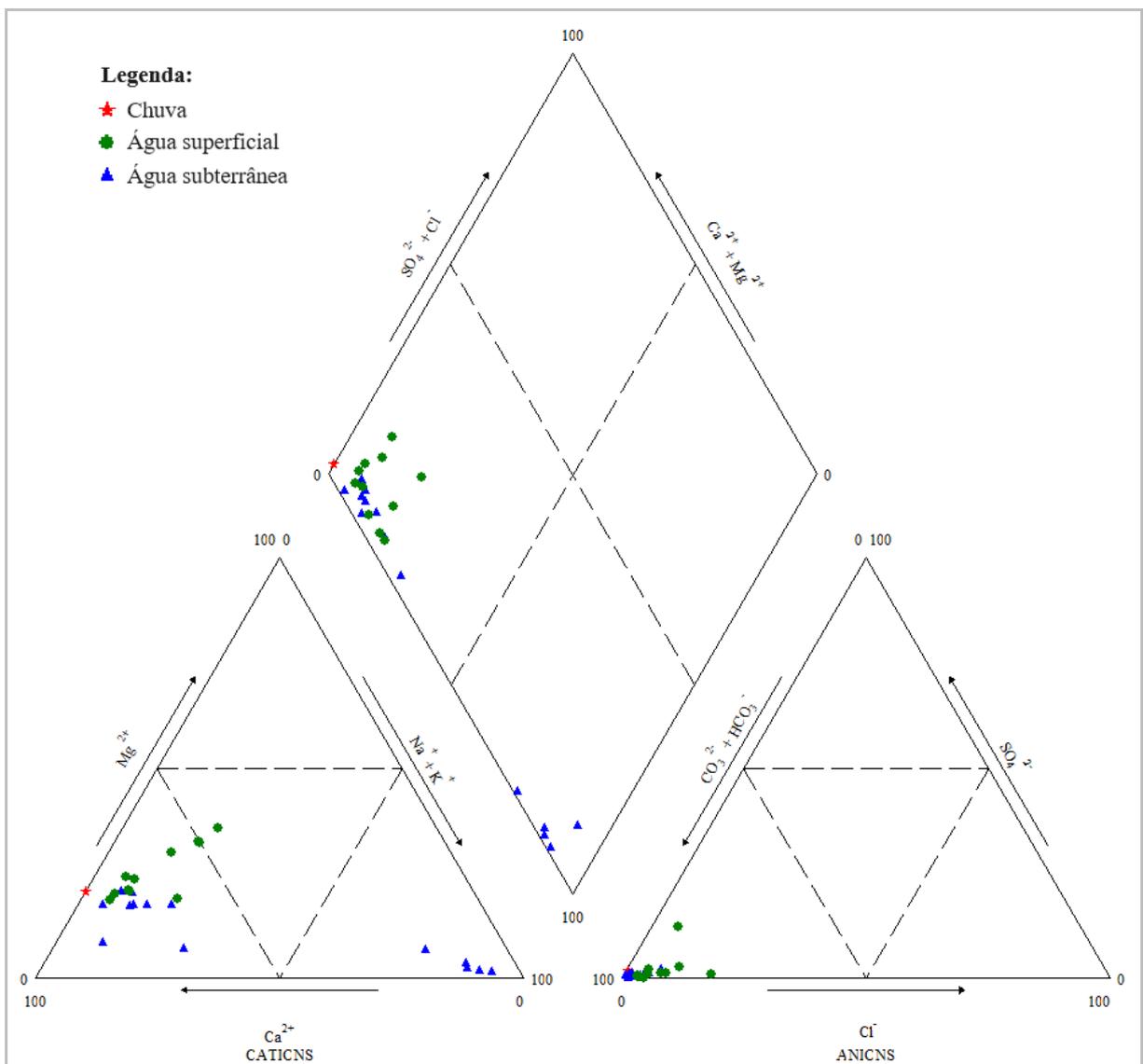
O destaque no ponto SUP23 se dá pela alta concentração de sulfato, mais de 2,5 vezes a segunda maior concentração. A fonte de todo esse sulfato extra não é tão clara, também podendo estar associada à esgotos domésticos e industriais e/ou fertilizantes. O ponto SUP23 está localizado no início do reservatório da UHE Passo São José, em local em que o curso d'água passa de um ambiente lótico para quase lêntico. Há inclusive uma ocorrência de eutrofização no local, sendo a lâmina d'água quase que completamente coberta por macrófitas aquáticas. Isto pode ajudar a explicar a alta concentração de sulfato neste local.

4.6 FÁCIES E GRUPOS HIDROQUÍMICOS DAS ÁGUAS

O diagrama de Piper indica a existência de pelo menos dois grandes grupos de águas distintos quimicamente (Figura 19). O menor grupo é formado apenas por amostras de águas subterrâneas, dos pontos SUB02, SUB06, SUB07, SUB11 e SUB14 (Figura 20), pertencendo à *fácies* de águas bicarbonatadas sódicas, conforme a classificação de Back (1966). O outro grupo é formado pelas águas dos

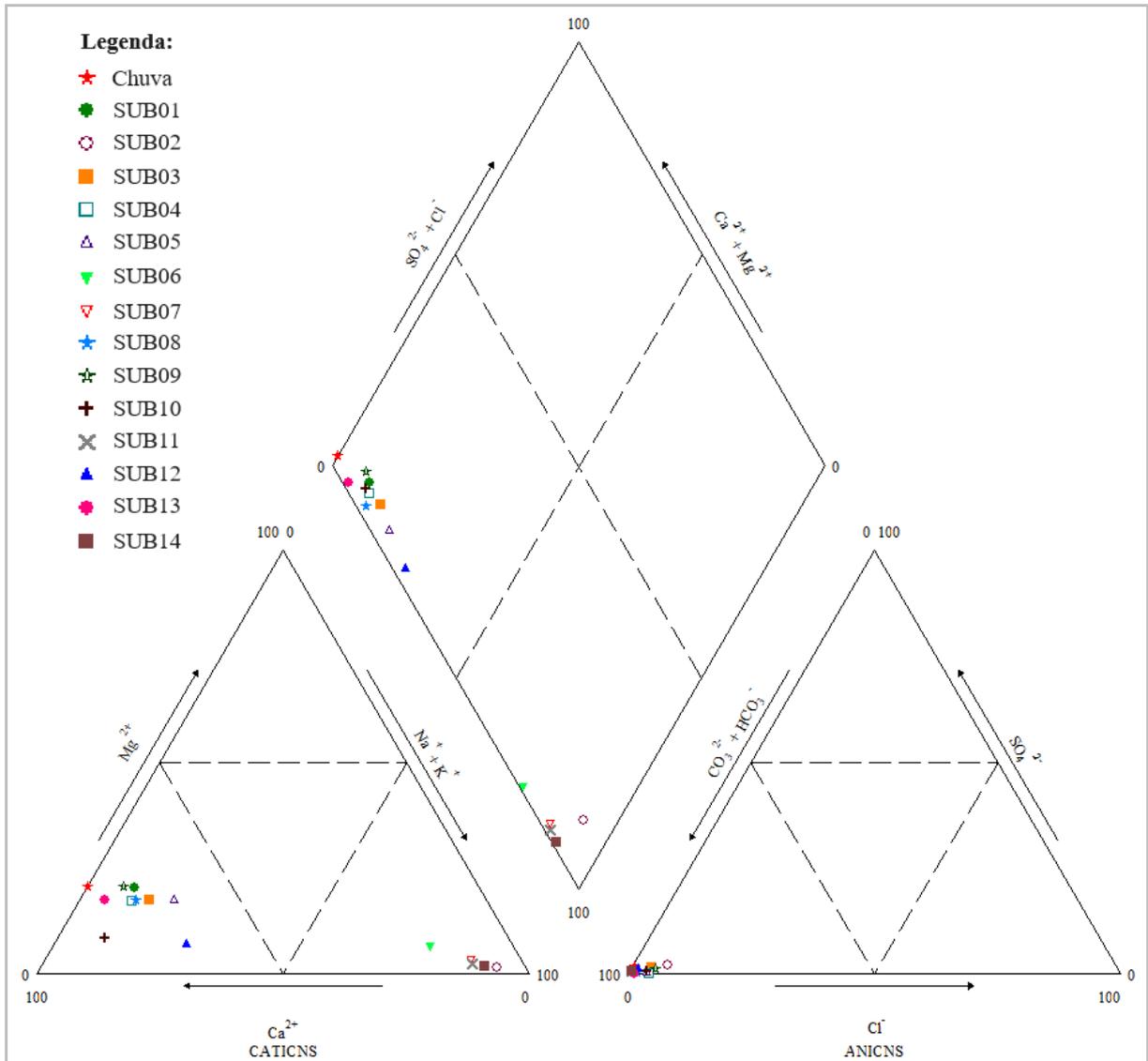
demais pontos de amostragem, superficiais e subterrâneos, pertencendo à *facies* de águas bicarbonatadas cálcicas, sendo este o grupo dominante (80% das amostras). Uma das amostras (SUP21), está no campo considerado como águas bicarbonatadas mistas. O diagrama de Piper (Figura 19) aparenta não demonstrar a existência de um fluxo contínuo que ocasione a mistura entre estes dois grupos de águas, uma vez que ambos estão distantes um do outro no gráfico e não há nenhuma amostra plotada em linha reta entre os dois, o que segundo Hem (1985) caracteriza a mistura de águas.

Figura 19 - Diagrama de Piper para todas os pontos de amostragem.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 - Diagrama de Piper para os pontos de amostragem de água subterrânea.

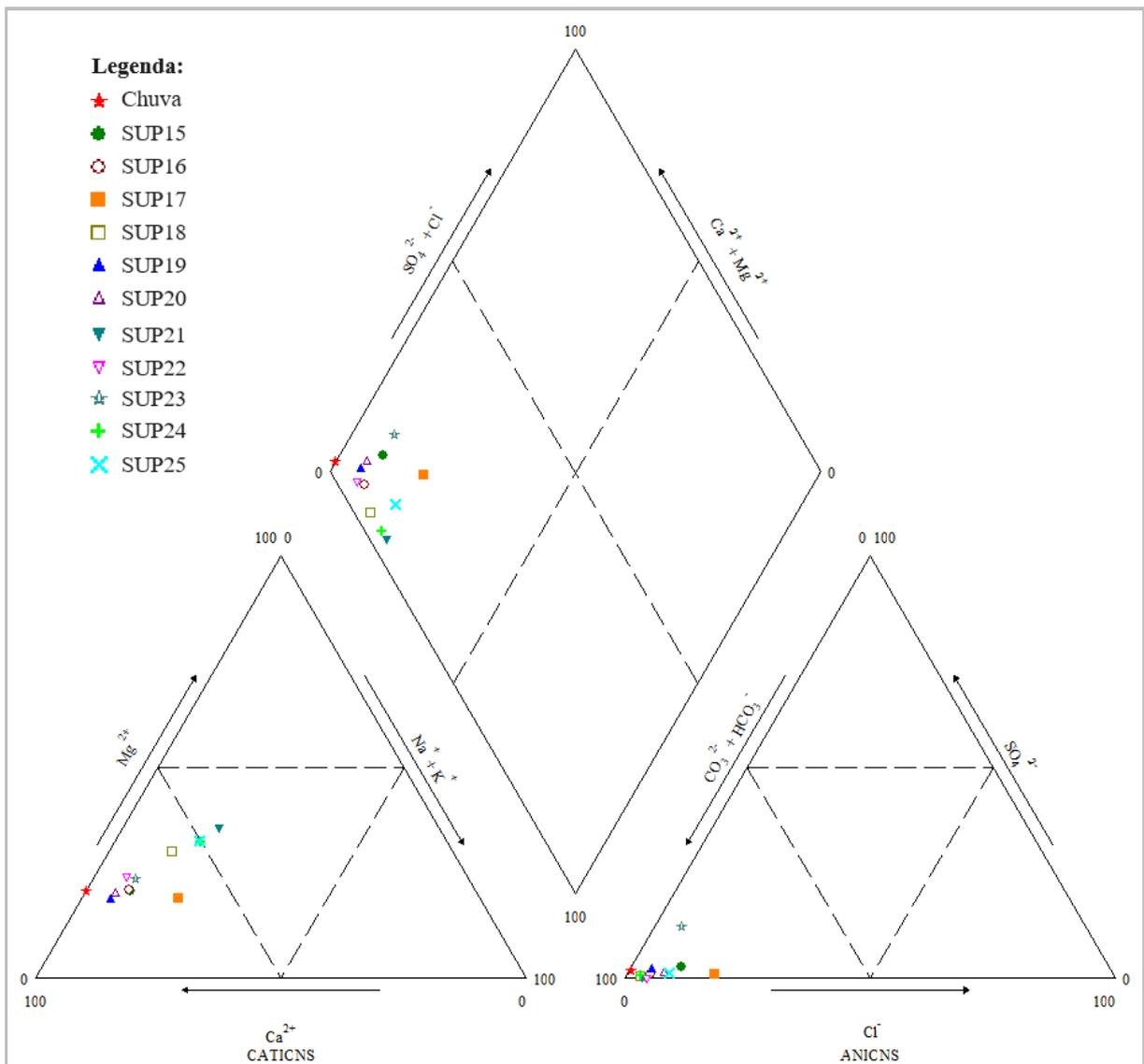


Fonte: Elaborado pelo autor.

Águas do tipo bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas são consideradas pouco mineralizadas, com baixo tempo de residência e associadas à recarga por precipitação quando em águas subterrâneas (Machado, 2005; Montcoudiol; Molson; Lemieux, 2015). São consideradas pouco mineralizadas, devido à facilidade de dissolução de carbonato em comparação com a dissolução de silicatos (Montcoudiol; Molson; Lemieux, 2015). De fato, o grupo de águas bicarbonatadas cálcicas identificado na Figura 19 está mais próximo da amostra da água da chuva, porém em direção ao centro do diagrama, indicando uma leve mineralização das águas durante os processos de escoamento superficial e subsuperficial, infiltração, percolação e fluxo subterrâneo e superficial. A amostra SUB01 também tem um pH

ligeiramente ácido (6,81), o que segundo Montcoudiol, Molson, Lemieux (2015), pode ser considerada uma característica de água subterrânea em zona de recarga. Este grupo de águas representa, portanto, águas recentemente infiltradas e escoadas, pois a sua assinatura química não é muito diferente da água da chuva. As águas subterrâneas deste grupo podem estar sujeitas à uma rápida recarga proveniente da água da chuva.

Figura 21 - Diagrama de Piper para os pontos de amostragem de água superficial.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os ânions predominantes em todas as amostras são os carbonatos e bicarbonatos. Como já mencionado, os minerais carbonáticos são mais facilmente dissolvidos, em comparação aos silicatos. Outro motivo para esta predominância do íon carbonato, além da hipótese de águas jovens, é a pequena presença de sulfato

e cloretos nos minerais das rochas basálticas da região. Algumas amostras, especialmente SUP17 e SUP23, demonstram um distanciamento do vértice de carbonatos no gráfico de ânions (Figura 21). Isto deve estar associado à poluição antropogênica por cloretos e sulfatos, respectivamente, conforme descrito anteriormente.

Segundo Back (1966), as *fácies* hidroquímicas são controladas pela litologia, e as distribuições das *fácies* são determinadas pelo padrão de fluxo das águas. A partir da chuva, as águas aparentam evoluir quimicamente de duas maneiras. Nas águas subterrâneas, a evolução a partir da chuva, que se infiltra no solo e atinge o aquífero, aparentemente se dá em direção ao vértice de sódio e potássio, com enriquecimento nestes cátions em detrimento de magnésio e cálcio. Isto indica que as águas do tipo bicarbonatadas sódicas têm um tempo de residência maior que as cálcicas. Individualmente, quanto mais a amostra for plotada na direção do vértice de sódio e potássio, maior deve ser o seu tempo de residência. Quanto maior o caminho do fluxo, maior é a interação entre água e rocha e maior a possibilidade de dissolução de minerais, aumentando as concentrações de íons na água (Pan *et al.*, 2019). Os ânions mostram pouca variação, predominando carbonatos e bicarbonatos, provavelmente em função da baixa disponibilidade de cloretos e sulfatos nas rochas basálticas da região.

As águas subterrâneas bicarbonatadas cálcicas, mais quimicamente semelhantes à água da chuva, devem pertencer exclusivamente ao Sistema Aquífero Serra Geral (SASG). Já as águas subterrâneas bicarbonatadas sódicas também devem pertencer ao SASG, porém devem estar sujeitas à fluxos ascendentes do Sistema Aquífero Guarani (SAG), subjacente ao SASG. Todas as amostras classificadas como bicarbonatadas sódicas possuem pH muito elevado (> 9,57), uma característica de águas subterrâneas que sofrem este processo (Trainini; Machado; Freitas, 2005).

As águas superficiais tendem a evoluir até o centro do gráfico de cátions, na zona de águas mistas, onde estão plotadas as amostras localizadas na região da foz da sub-bacia (Figura 21). Isto indica um enriquecimento em magnésio e ligeiramente em sódio e potássio, em detrimento do cálcio. No gráfico de ânions a variação se deve, provavelmente, à poluição antropogênica.

A avaliação do HCA permitiu subdividir as amostras da *fácies* bicarbonatada sódica em dois subgrupos (G1 e G2) e as amostras da *fácies* bicarbonatada cálcica

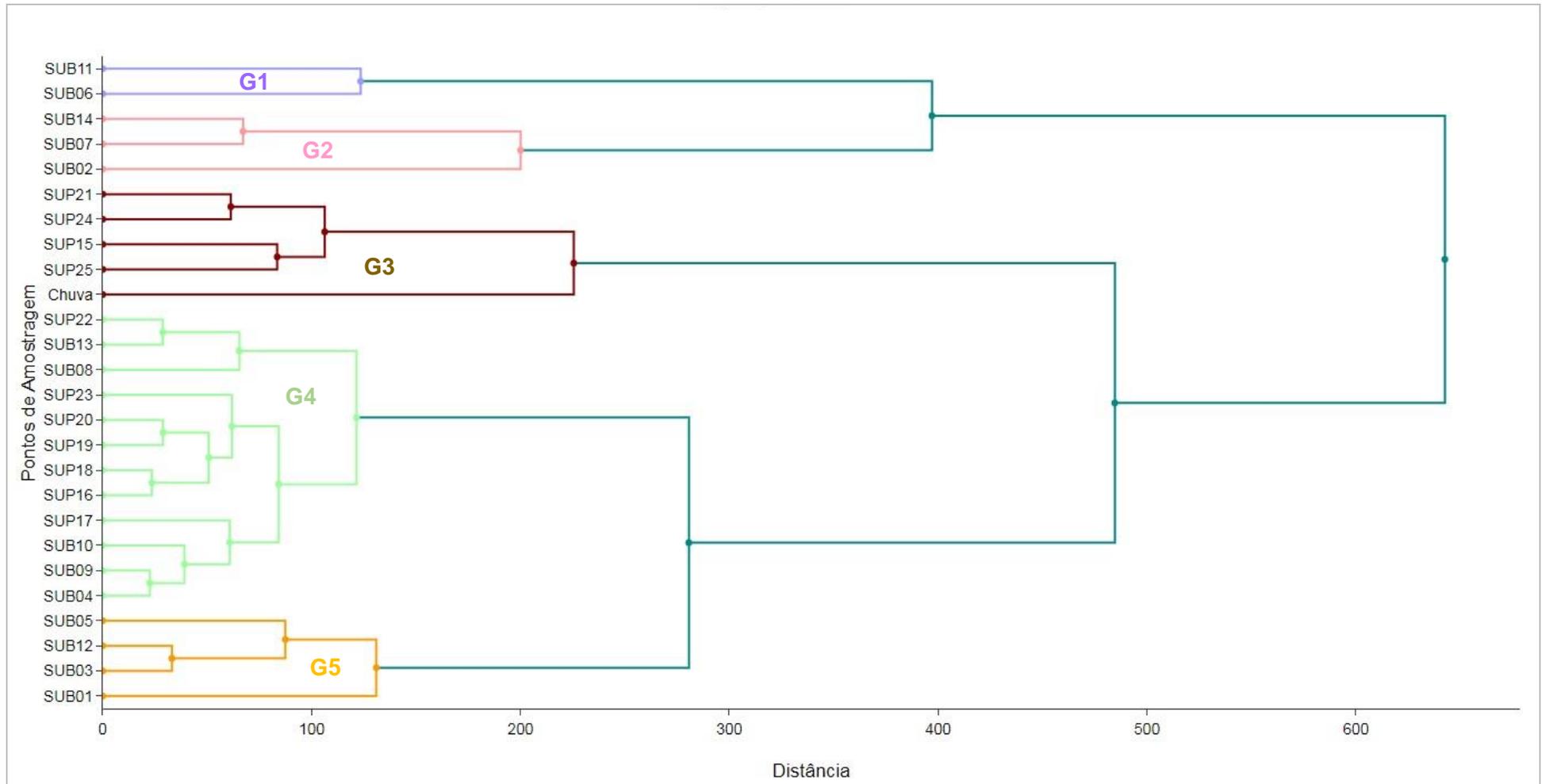
em três subgrupos (G3, G4 e G5). Os resultados da HCA são demonstrados no dendrograma da Figura 22. O grupo G4 é mais semelhante quimicamente com o grupo G5. A união destes (G4 e G5) é então mais semelhante com o grupo G3, do que com os grupos G1 e G2, que são mais semelhantes entre si.

A Figura 23 traz os diagramas de Stiff para a composição química média de cada um dos cinco grupos identificados na HCA. Os grupos G3, G4 e G5 têm uma forma semelhante, com predominância dos íons de cálcio no lado dos cátions e de carbonatos e bicarbonatos no lado dos ânions. O cálcio é, geralmente, o cátion predominante em águas de rios (Hem, 1985), que são a totalidade das amostras do grupo G3 e boa parte das amostras do grupo G4. Os diagramas de Stiff também demonstram uma mineralização (ou evolução) de G3 para G4 e de G4 para G5, à medida que dissolvem a rocha pela qual estão transitando.

A amostra de água da chuva pertence ao grupo G3. Isto indica que as águas do grupo G3, todas superficiais, são mais dependentes da precipitação atmosférica. Já as águas do grupo G4, que incluem amostras superficiais e subterrâneas, são ligeiramente mais mineralizadas, indicando serem dependentes da recarga recente da água da chuva, no caso das subterrâneas, e do fluxo subsuperficial e subterrâneo de base, no caso das superficiais. Já o grupo G5, que inclui somente amostras de águas subterrâneas, demonstra uma mineralização maior a partir do grupo G4, indicando um maior tempo de residência que o anterior, porém ainda mantendo a dependência da recarga de águas pluviais relativamente recentes.

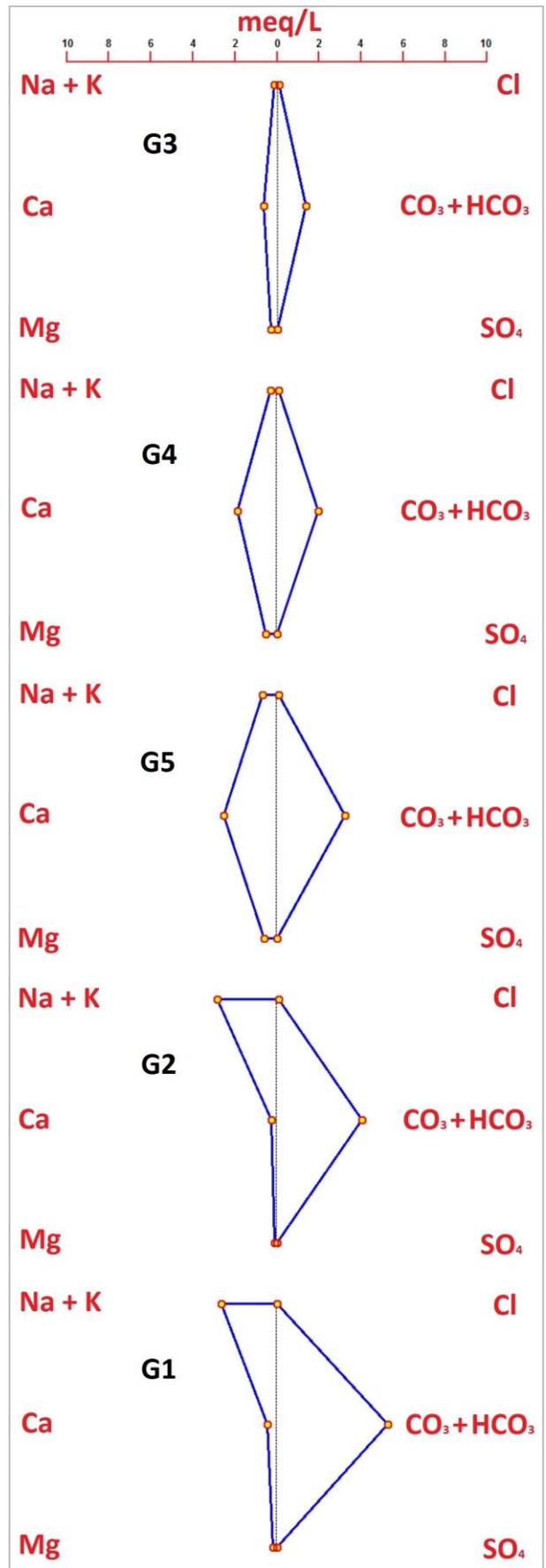
As águas destes três grupos (G3, G4 e G5), que correspondem às amostras plotadas na *fácies* bicarbonatada cálcica no diagrama de Piper (Figura 19), provavelmente correspondem a um único sistema de fluxo, originado pela precipitação atmosférica, evoluindo na ordem $G3 \rightarrow G4 \rightarrow G5$. A recarga das águas subterrâneas do grupo G4 é provavelmente rápida, enquanto que a recarga das águas do grupo G5 é um pouco mais demorada e/ou há fluxo subterrâneo oriundo do grupo G4.

Figura 22 - Dendrograma demonstrando os resultados da análise de agrupamentos hierárquicos (HCA).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23 - Diagramas de Stiff para os cinco grupos definidos pela HCA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme Pan *et al.* (2019), tempos de residência maiores resultam em concentrações maiores de bicarbonatos e cálcio nas zonas de descarga, em relação às zonas de recarga, mais concentradas no grupo G4. Os pontos com contaminação por nitrato são todos pertencentes aos grupos G4 e G5, o que corrobora a hipótese da recarga rápida e da conectividade com a superfície das águas destes grupos. As diferenças sutis entre estes grupos podem estar associados à tempos limitados de interação água-rocha e redes de fratura altamente permeáveis os conectando, no caso de águas subterrâneas (Montcoudiol; Molson; Lemieux, 2015).

As composições físicas e químicas médias de cada grupo são demonstradas nas Tabelas 7 e 8. A concentração média do íon brometo para os grupos não foi calculada, pois a maior parte das amostras apresentou concentrações abaixo do LOQ ou não houve detecção. Há um aumento dos valores de condutividade elétrica na evolução G3 → G4 → G5, corroborando a hipótese de maior mineralização neste sentido de fluxo. Há também um aumento nas concentrações de nitrato e um ligeiro aumento nas concentrações de sulfatos, corroborando a hipótese de poluição antropogênica. No entanto, não há diferença estatística significativa (ANOVA, $p > 0,05$) entre as médias das concentrações de nitrato e sulfato destes três grupos hidroquímicos. O aumento relatado pode estar associado individualmente a alguns pontos de amostragem, como é o caso do ponto SUP23, cuja concentração de sulfato é muito maior que as demais amostras do seu grupo.

Tabela 7 - Valores médios de pH, turbidez e condutividade para os cinco grupos de águas definidos.

Grupo	pH	Turbidez (uT)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
G1	10,18	0,00	300,50
G2	9,76	0,00	292,00
G3	7,14	8,80	92,61
G4	7,13	5,13	135,77
G5	7,52	0,00	221,11

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os grupos G1 e G2, formados exclusivamente por águas subterrâneas, correspondem às amostras classificadas como bicarbonatadas sódicas no diagrama de Piper (Figuras 19 e 20). Os diagramas de Stiff (Figura 23) demonstram que estes dois grupos têm concentrações semelhantes de cátions e um leve enriquecimento de carbonatos e bicarbonatos. No grupo G1 predominam carbonatos e no grupo G2

bicarbonatos (Tabela 8). Isto indica que as águas do grupo G1 são ligeiramente mais mineralizadas e, portanto, com um tempo de residência maior.

Tabela 8 - Concentrações médias em mg L⁻¹ dos íons analisados (exceto Br⁻) para os cinco grupos de águas definidos pela HCA.

Grupo	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	CO ₃	HCO ₃	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻
G1	8,76	1,74	59,71	0,65	155,14	9,86	0,75	1,60	1,87	0,39
G2	4,87	0,80	64,28	0,53	55,75	137,18	4,67	2,62	3,26	0,55
G3	13,14	3,95	2,81	1,61	0,00	81,33	2,66	0,75	5,81	0,22
G4	36,89	6,19	5,00	1,37	0,00	123,63	4,09	1,71	8,90	0,18
G5	50,35	6,93	14,87	0,75	0,00	200,23	4,09	1,79	15,25	0,36

Fonte: Elaborado pelo autor.

A evolução química destes dois grupos parece se dar de G2 para G1, podendo ser desconectados do sistema de fluxo que envolve os grupos G3, G4 e G5, ou com fluxo limitado entre eles. Estes grupos (G1 e G2) também têm as menores concentrações médias de nitrato, indicando pouca conexão com a superfície. Em contrapartida, possuem as maiores concentrações de sulfato, o que pode ser resultado de atividade bacteriana e/ou dissolução de minerais ou ainda do fluxo de água oriundo das unidades estratigráficas permianas do SAG.

O pH médio destes dois grupos (Tabela 7), como já mencionado anteriormente, bem como as diferenças químicas entre os demais grupos, corrobora a hipótese de as águas deste grupo sofrerem aporte de águas ascendentes do SAG. As águas destes grupos seriam, portanto, misturas entre águas do SASG, mais jovens e menos mineralizadas, e do SAG, mais antigas e mais mineralizadas. Cabe ressaltar que, conforme relatado por Brown *et al.* (2011), alguma mistura de águas pode estar ocorrendo dentro dos poços, caso eles interceptem duas ou mais fraturas produtoras de água com características químicas distintas.

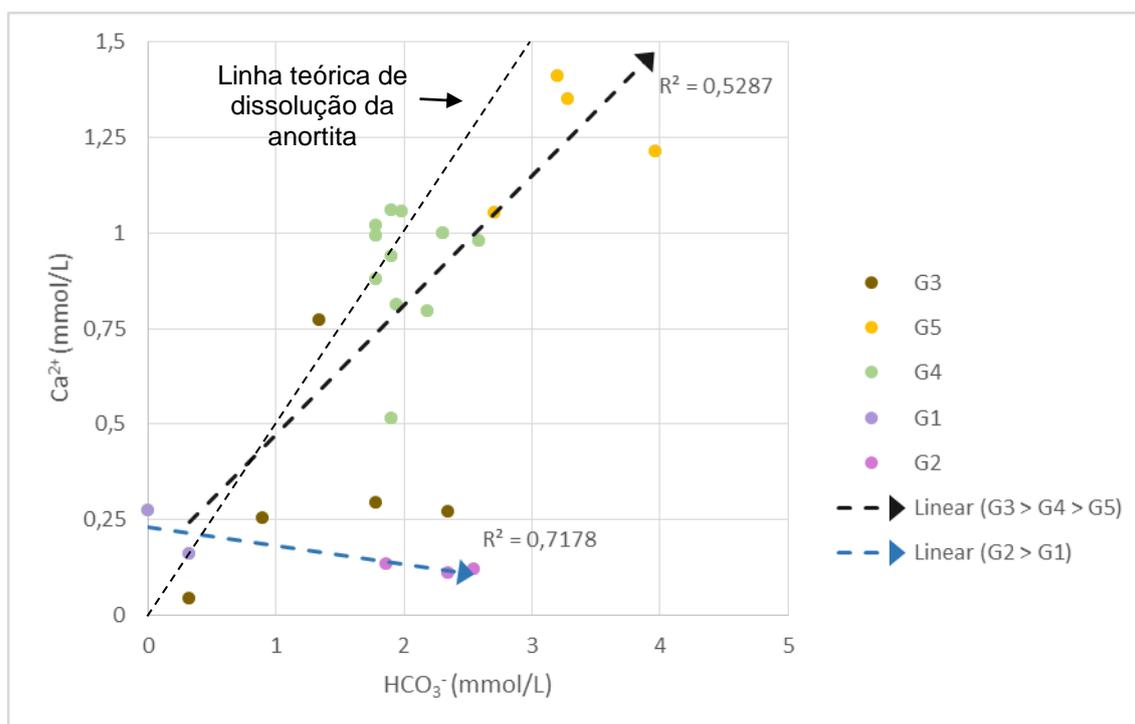
Como anteriormente mencionado, os diagramas de Stiff (Figura 23) para os grupos G3, G4 e G5 indicam um enriquecimento em cálcio e bicarbonatos ao longo do sistema de fluxo G3 → G4 → G5. Segundo Hem (1985), é esperado algum cálcio na água que esteve em contato com rochas ígneas, embora a concentração seja geralmente baixa, principalmente porque a taxa de decomposição da maioria dos minerais de rochas ígneas é lenta. Isto pode indicar que está ocorrendo a dissolução de minerais ricos em cálcio conforme a água entra em contato com a rocha. A

anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), o extremo cálcico da série do plagioclásio, que é um mineral essencial em basaltos, parece ser a fonte mais óbvia.

A Figura 24 demonstra que esse sistema de fluxo ($\text{G3} \rightarrow \text{G4} \rightarrow \text{G5}$) tem distribuição semelhante à linha teórica de dissolução da anortita. Esta linha é expressa pela reação química abaixo (Equação 4), na qual a dissolução de 1 mol de anortita por águas contendo CO_2 (típicas de áreas de recarga), libera 1 mol do íon cálcio, 2 mols de bicarbonato e 1 mol de caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Appelo; Postma, 2005; Hem, 1985; Montcoudiol; Molson; Lemieux, 2015).



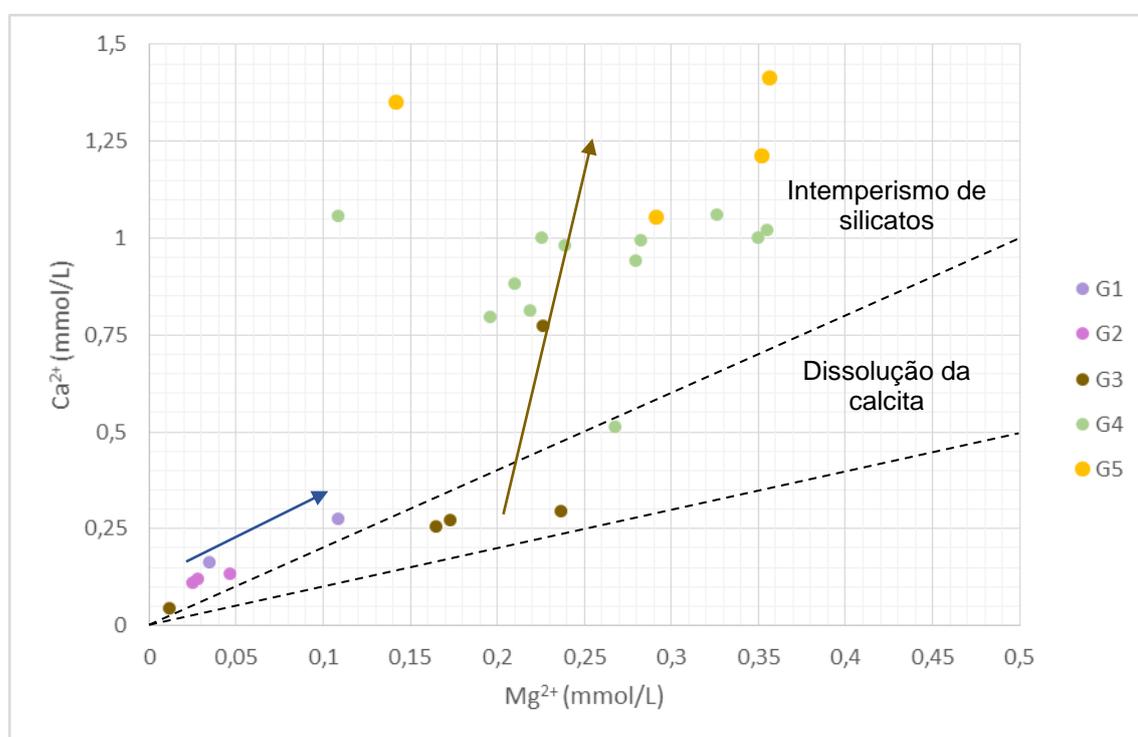
Figura 24 - Relação entre as concentrações de Ca^{2+} e HCO_3^- das amostras com a linha teórica de dissolução da anortita.



Hem (1985) relatou que os feldspatos cálcicos e sódicos (série do plagioclásio) são um pouco mais susceptíveis ao intemperismo que os feldspatos potássicos, liberando o cátion metálico (Ca^{2+} e Na^+) e a sílica para a solução e comumente formando um argilomineral (caulinita, ilita e/ou montmorillonita) com o alumínio e parte da sílica original (Equação 4). A Figura 25, baseada em Montcoudiol, Molson, Lemieux (2015), demonstra que o sistema de fluxo $\text{G2} \rightarrow \text{G1}$, assim como o sistema $\text{G3} \rightarrow \text{G4} \rightarrow \text{G5}$, também tem evolução química associada ao

intemperismo de silicatos. No entanto, a anortita não aparenta ser o único mineral dissolvido, pois a linha de tendência deste sistema de fluxo na Figura 24 não segue a linha teórica de dissolução deste mineral. Como há um enriquecimento visível de sódio em detrimento de cálcio e magnésio nestes dois grupos, os minerais mais sódicos da série do plagioclásio parecem estar sendo dissolvidos também. O processo de troca catiônica de cálcio por sódio também pode estar ocorrendo (Pan *et al.*, 2019; Montcoudiol; Molson; Lemieux, 2015).

Figura 25 - Relação entre as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} das amostras, indicando os campos de estabilidade para dissolução de calcita e anortita e a direção da evolução química dos dois sistemas de fluxo (setas).



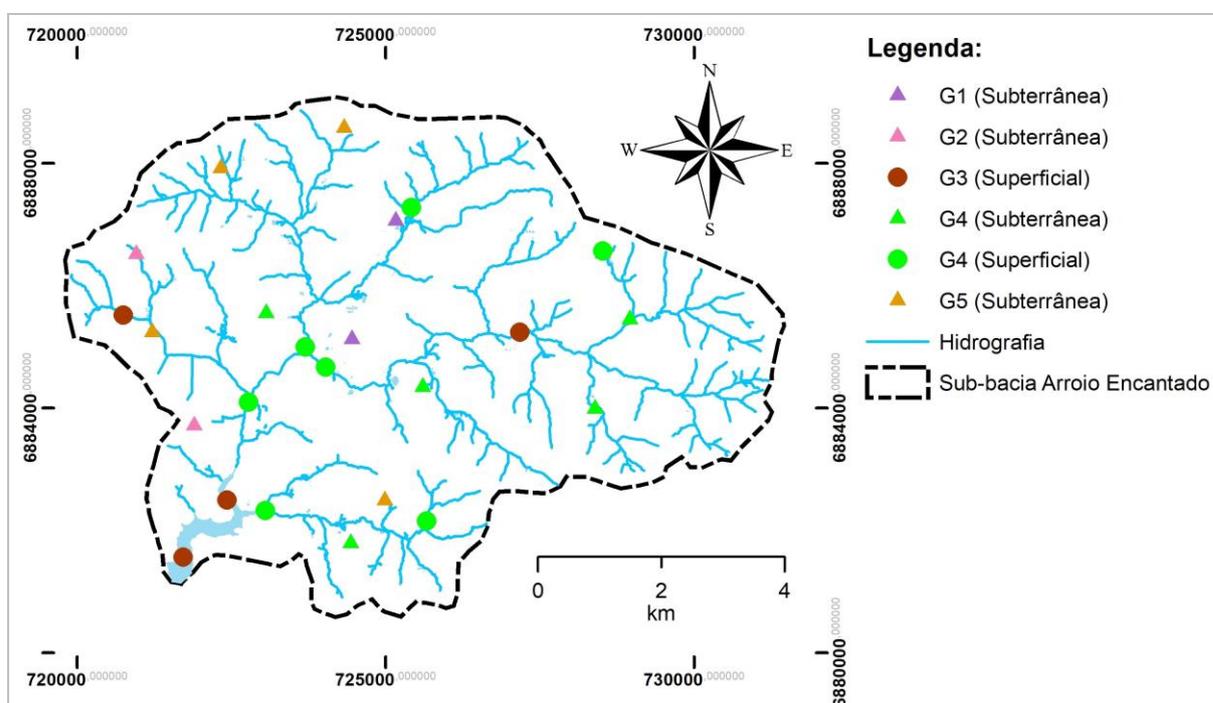
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 26 está demonstrada a localização geográfica dos cinco grupos hidroquímicos definidos na HCA, identificando também águas subterrâneas e superficiais. As nascentes dos cursos d'água aparentam ser de ambos os grupos que contém águas superficiais (G3 e G4). No entanto, as águas do grupo G4, com uma leve mineralização em relação ao grupo G3, aparentam dominar as porções médias da sub-bacia. Nestes pontos deve predominar os escoamentos subsuperficial e subterrâneo de base. Na região da foz, influenciada pelo reservatório da UHE Passo São José, predomina o grupo G3, mais quimicamente

similar à água da chuva e, portanto, onde deve predominar o escoamento superficial e subsuperficial.

A distribuição das águas subterrâneas tem um padrão mais complexo, pois apenas as amostras do grupo G1 são próximas, demonstrando alguma relação geográfica. Nas águas subterrâneas, os componentes profundidade e conectividade das fraturas do aquífero, muito heterogêneo e anisotrópico na área de estudo, têm grande importância, podendo ser esta a razão da aparente falta de coerência geográfica dos grupos hidroquímicos.

Figura 26 - Distribuição geográfica dos grupos hidroquímicos identificados na HCA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.7 GRUPOS HIDROQUÍMICOS E A CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS

Como todos os pontos de amostragem tiveram detecções de agrotóxicos em ambas as estações monitoradas, todos os grupos hidroquímicos têm conectividade com áreas de aplicação destes compostos na superfície. A Tabela 9 traz as frequências de detecção (FDs) médias para cada grupo hidroquímico identificado na HCA. Para verificar se há diferença estatística entre as médias de cada grupo, uma análise de variância (ANOVA) foi realizada para as FDs com distribuição normal, verificada pelo teste de Shapiro-Wilk. As FDs que apresentaram distribuição normal

($p > 0,05$), foram total, verão, inverno, subterrânea, subterrânea verão e subterrânea inverno. A ANOVA identificou que existem diferenças significativa entre estes dados.

Tabela 9 - FDs médias para cada grupo hidroquímico identificado na HCA.

Grupo	Total	Verão	Inverno	Sup.	Sub.	Sup. Verão	Sup. Inverno	Sub. Verão	Sub. Inverno
G1	25,0%	33,3%	20,8%		25,0%			33,3%	20,8%
G2	27,5%	22,9%	30,6%		27,5%			22,9%	30,6%
G3	34,4%	28,1%	40,6%	34,4%		28,1%	40,6%		
G4	37,3%	35,2%	39,4%	38,4%	35,4%	36,9%	39,9%	32,3%	38,5%
G5	34,4%	31,3%	37,5%		34,4%			31,3%	37,5%

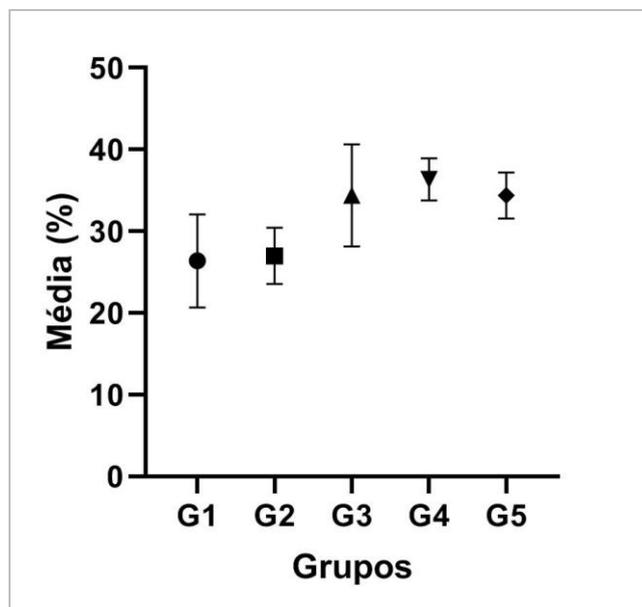
Fonte: Elaborado pelo autor.

O teste de Tukey foi executado para verificar quais médias tinham diferenças significativas entre si. As FDs dos grupos G1 e G2 têm diferença significativa ($p < 0,05$) para os grupos G4 e G5, mas não para G3. O grupo G3 não tem diferença significativa para os grupos G4 e G5 e os grupos G1 e G2 não tem diferença significativa entre si.

A Figura 27 traz as médias para cada grupo calculadas pela ANOVA. Os grupos hidroquímicos G1 e G2 possuem, portanto, menos detecções médias de agrotóxicos que os grupos G4 e G5. Isto indica que o sistema de fluxo G2 → G1 é menos suscetível à contaminação por agrotóxicos oriundos da superfície, uma vez que todas as amostras destes grupos são subterrâneas.

Já os grupos G4 e G5 são mais suscetíveis a este tipo de contaminação. O aporte de agrotóxicos para o grupo G4 provavelmente se dá pelo escoamento superficial e subsuperficial e pela lixiviação enquanto que para o grupo G5 se dá somente por lixiviação, uma vez que só existem amostras subterrâneas neste grupo. Uma razão para as FDs do grupo G3 não serem estatisticamente diferentes das demais pode ser o relativo pouco tempo que estas águas estão sujeitas ao ciclo hidrológico. Isto é indicado pela baixa mineralização das águas deste grupo, sendo o grupo que contém as águas mais similares à água da chuva. Como são águas mais jovens, não tiveram tempo ou não percorreram locais contaminados suficientemente para apresentar FDs mais altas, como as dos grupos G4 e G5, e nem tiveram tempo suficiente para que os compostos fossem degradados, como pode acontecer nos grupos G1 e G2.

Figura 27 - Médias calculadas pela ANOVA para os grupos hidroquímicos para as FDs total, verão, inverno, subterrânea, subterrânea verão e subterrânea inverno.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As FDs superficial, superficial verão e superficial inverno, que não seguem uma distribuição normal (teste de Shapiro-Wilk, $p < 0,05$), foram analisadas pelo teste de Mann-Whitney, uma vez que somente dois grupos hidroquímicos possuem amostras de águas superficiais, G3 e G4. Esta análise demonstrou que as FDs exclusivas de águas superficiais não têm diferença significativa ($p > 0,05$) para os grupos G3 e G4. Isto indica que não há um sistema de fluxo ou mecanismo qualquer que atenua a contaminação por agrotóxicos das águas superficiais da sub-bacia, estando todas igualmente sujeitas a este tipo de contaminação.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, objetivou-se elucidar os principais fatores que explicam o fluxo dos agrotóxicos na sub-bacia do Arroio Encantado/RS levando em consideração a influência do ciclo hidrológico em duas estações distintas: verão e inverno. Em relação aos agrotóxicos avaliados, 22 dos 24 compostos presentes no método analítico foram detectados em pelo menos um ponto de amostragem na sub-bacia.

Mesmo um composto já proibido, o carbofurano, e compostos com uso autorizado somente para plantas pouco ou sequer cultivadas na área, pirazossulfurom-etílico e penoxsulam, foram detectados. A metodologia analítica, de caracterização hidrogeoquímica e as análises estatísticas utilizadas foram eficientes para analisar o fluxo dos agrotóxicos em relação ao ciclo hidrológico durante as duas estações analisadas.

As frequências de detecção de cada agrotóxico variaram entre as duas estações, em resposta às condições climáticas e a algumas propriedades físico-químicas de cada composto (solubilidade, $t_{1/2}$ e Log K_{ow}). Estas propriedades físico-químicas tiveram influência significativa somente no verão, um período que foi caracterizado por chuvas escassas.

Os resultados demonstraram que durante o inverno, quando as chuvas foram mais intensas, o uso do solo teve mais influência na dispersão dos agrotóxicos, porém somente para as águas superficiais da sub-bacia. O transporte dos agrotóxicos nestas condições deve ter se dado através dos escoamentos superficial e subsuperficial, com eventual aporte de águas subterrâneas rasas através do fluxo de base.

Quanto maior a área com uso do solo para agricultura, agropecuária ou mesmo uso urbano na área de contribuição, maior a chance de detecção de resíduos de agrotóxicos. Neste quesito, a área total destes usos é mais importante que a porcentagem. A própria dimensão da área de contribuição e também a largura do canal do curso d'água demonstraram ter influência na frequência de detecção de agrotóxicos.

As concentrações de alguns agrotóxicos indicam que a biota das águas superficiais pode estar sujeita a riscos ecológicos classificados como pequenos a muito altos. O destaque negativo fica para o inseticida profenofós, que representa o maior risco ecológico entre todos os compostos analisados.

A utilização de dois métodos de análise hidrogeoquímica, os diagramas de Piper e de Stiff, em conjunto com a HCA, permitiu que fossem distinguidos dois sistemas de fluxos na sub-bacia do Arroio encantado. Um dos sistemas é composto por águas superficiais e subterrâneas (G3, G4 e G5), e o outro somente por águas subterrâneas (G1 e G2).

No primeiro, as águas oriundas da precipitação atmosférica fluem superficialmente e subsuperficialmente até as águas superficiais. Também se infiltram no solo, dissolvendo silicatos, especialmente o mineral anortita presente nas rochas basálticas da região, até atingirem o SASG. Quanto maior o percurso realizado pela água no subsolo, maior é a possibilidade de dissolução dos silicatos e conseqüentemente maior a mineralização da água, especialmente em cálcio e bicarbonato. As águas subterrâneas deste sistema de fluxo também são as responsáveis por alimentar os cursos d'água através do fluxo de base.

Parte das águas que se infiltram alimentam o segundo sistema de fluxo, que é caracterizado por águas subterrâneas mais mineralizadas e, portanto, com maior tempo de residência. Em função disso, o caminho percorrido pelas águas até o aquífero deve ser maior e/ou a conectividade através das descontinuidades da rocha que transportam a água até o aquífero deve ser mais limitada. Possuem como característica um pH elevado e um domínio dos íons sódio, carbonato e bicarbonato, características típicas de águas do SASG que sofrem influência de águas ascendentes do SAG. O domínio do íon sódio em detrimento do cálcio, demonstra que os minerais mais sódicos da série do plagioclásio também devem estar sendo dissolvidos. A conectividade entre estes dois sistemas de fluxos com características hidroquímicas distintas aparenta ser limitada ou mesmo inexistente.

Resíduos de pelo menos 22 agrotóxicos atingiram as águas de ambos os sistemas de fluxo, demonstrando que ambos possuem conectividade com a superfície. No entanto, o sistema de fluxo dos grupos hidroquímicos G1 e G2 tem significativamente menos detecções de agrotóxicos que o sistema de fluxo dos grupos G3, G4 e G5. Portanto, este sistema de fluxo tende a ser mais protegido das contaminações que provêm da superfície, podendo estar associado a porções confinadas do SASG. O sistema de fluxo dos grupos G3, G4 e G5, além possuir maior número de detecções de resíduos de diferentes agrotóxicos, também possui altas concentrações de sulfato, nitrato e cloreto em alguns pontos de amostragem,

demonstrando maior conectividade com a superfície e conseqüentemente maior susceptibilidade à contaminação.

A caracterização dos sistemas de fluxo da água identificados ajuda no entendimento hidrológico e hidrogeológico local e também a nível de aquífero. Tais informações podem ser usadas para o gerenciamento dos sistemas de captação e abastecimento de água potável para a população na área de estudo, podendo auxiliar na locação de novos poços tubulares e na operação dos já existentes. Este estudo também pode colaborar para o entendimento dos fatores de estresse ambiental em pequenos cursos d'água, os quais conforme Szöcs *et al.* (2017) são relativamente pouco estudados para esta finalidade. O alerta para os potenciais riscos à biota e a análise do papel do uso do solo, do clima e das propriedades inerentes a cada composto no movimento dos agrotóxicos pelo ambiente, podem levar à tomada de medidas pelo poder público e pela população que visem a diminuição da contaminação causada nos corpos hídricos da região.

Uma dessas medidas seria a diminuição do uso destes compostos. Uma alternativa para essa diminuição seria a troca do sistema convencional agrícola para o sistema orgânico ou para o sistema conservacionista, consideradas mais ambientalmente amigáveis (Wittwer *et al.*, 2021), ou pelo menos a adoção de práticas de diversificação agrícola. Tamburini *et al.* (2020) demonstraram que práticas de diversificação agrícola melhoram a biodiversidade e a prestação de serviços ecossistêmicos, como o controle de pragas e a polinização, mantendo a produção agrícola.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil); COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Guia nacional de coleta de preservação de amostras**: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidas. Brasília, DF: ANA; São Paulo: CETESB, 2011. 327 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Monografias autorizadas**. Brasília, DF: ANVISA, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas-por-letra>. Acesso em: 06 mar. 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Nota Sobre o Uso de Agrotóxicos Em Área Urbana**. Brasília, DF: ANVISA, 2010. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/agrotoxicos/publicacoes/informe-uso-de-agrotoxicos-em-area-urbana.pdf>. Acesso em: 03 abr. 2024.

APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, Groundwater and Pollution**. 2. ed. Abingdon: Routledge, 2005.

ARAÚJO, L.; FRANÇA, A.; POTTER, P. E. Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer System, USA. **Hydrogeology Journal**, v. 7, p. 317–336, 1999.

ASHRAF, M. A. Persistent organic pollutants (POPs): a global issue, a global challenge. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 4223–4227, 2017.

AZEVEDO, J. C. R.; 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.

BACK, W. **Hydrochemical Facies and Ground-Water Flow Patterns in Northern Part of Atlantic Coastal Plain**. U. S. Geological Survey Professional Paper 498-A. Washington: United States Government Printing Office, 1966. 42 p.

BECKER, A. G. **Avaliação da presença de agrotóxicos por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária – Universidade Federal Da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2018.

BECKER, M. W.; SHAPIRO, A. M. Tracer transport in fractured crystalline rock: evidence of nondiffusive breakthrough tailing. **Water Resources Research**, v. 36, n. 7, p. 1677–1686, 2000.

BOITHIAS, L.; SAUVAGE, S.; SRINIVASAN, R.; LECCIA, O.; SÁNCHEZ-PEREZ, J. M. Application date as a controlling factor of pesticide transfers to surface water during runoff events. **Catena**, v. 119, p. 97-103, 2014.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; MARONEZE, A. M.; KURZ, M. H. S.; BACAR, N. M.; ZANELLA, R. Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface water following application to tobacco. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1872-1876, 2007.

BRADSHAW, M. J.; ABBOTT, A. J.; GELSTHORPE, A. P. **The Earth's Changing Surface**. New York: John Wiley & Sons, 1978. 336 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Informações Técnicas**: registros até dezembro de 2023. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/informacoes-tecnicas>. Acesso em: 06 mar. 2024.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 166, de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF: Ministério da Saúde, n. 141, 24 jul. 2017a.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação Nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF: Ministério da Saúde, 28 set. 2017b.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, n. 53, 18 mai. 2005.

BROWN, K. B.; MCINTOSH, J. C.; RADEMACHER, L. K.; LOHSE, K. A. Impacts of agricultural irrigation recharge on groundwater quality in a basalt aquifer system (Washington, USA): a multi-tracer approach. **Hydrogeology Journal**, v. 19, p. 1039-1051, 2011.

BROWNE, D.; LEVISON, J.; LIMAY-RIOS, V.; NOVAKOWSKI, K.; SCHAAFSSMA, A. Neonicotinoids in groundwater: presence and fate in two distinct hydrogeologic settings in Ontario, Canada. **Hydrogeology Journal**, v. 29, p. 651-666, 2021.

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**, v. 31, n. 8, p. 1982-1986, 2008.

CALDAS S. S.; ARIAS, J. L. O.; ROMBALDI, C.; MELLO, L. L.; CERQUEIRA, M. B. R.; MARTINS, A. F.; PRIMEL, E. G. Occurrence of Pesticides and PPCPs in Surface and Drinking Water in Southern Brazil: Data on 4-Year Monitoring. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 1, p. 71-80, 2019.

CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; GUILHERME, J. R.; SILVEIRA, M. A. K.; ESCARRONE, A. L. V.; PRIMEL, E. G. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 5855–5863, 2013.

CALDAS, S. S.; DEMOLINER, A.; COSTA, F. P.; D'OCA, M. G. M.; PRIMEL, E. G. Pesticide Residue Determination in Groundwater using Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detector and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 4, p. 642-650, 2010.

CATANIA, S. T.; READING, L. Hydrogeochemical evolution of the shallow and deep basaltic aquifers in Tamborine Mountain, Queensland (Australia). **Hydrogeology Journal**, v. 31, p. 1083-1100, 2023.

CENTANNI, M.; RICCI, G. F.; DE GIROLAMO, A. M.; ROMANO, G.; GENTILE, F. A review of modeling pesticides in freshwaters: Current status, progress achieved and desirable improvements. **Environmental Pollution**, v. 316, 120553, 2023.

CHIARELLO, M.; GRAEFF, R. N.; MINETTO, L.; CEMIN, G.; SCHNEIDER, V. E.; MOURA, S. Determinação de agrotóxicos na água e sedimentos por HPLC-HRMS e sua relação com o uso e ocupação do solo. **Química Nova**, v. 40, n. 2, p. 158-165, 2017.

CORRÊA, M. G.; BARBOSA, S. C.; DOS SANTOS, G. B.; COLLARES, G. L.; PRIMEL, E. G. Assessment of Pesticides in the Chasqueiro Irrigation District, Southern Brazil, an Agricultural Area of International Importance. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 233, 517, 2022.

CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric waters. **Science**, v. 133, n. 3465, p. 1702-1703, 1961.

CREER, K. M.; MILLER, J. A.; GILBERT SMITH, A. Radiometric Age of the Serra Geral Formation. **Nature**, v. 207, p. 282–283, 1965.

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R. Hidrología Subterránea. 2. ed. Barcelona: Omega, 1983. 2350 p.

DATATAB TEAM. **DATAtab: Online Statistics Calculator**. DATAtab Team, 2024. Disponível em: <https://datatab.net>. Acesso em: 06 abr. 2024.

DUROV, S. A. Natural waters and graphic representation of their composition. **Doklady Akademii Nauk SSSR**, v. 59, p. 87-90, 1948.

ESRI. **ArcMap**. Versão 10.6.: ESRI, 2018.

EUROPEAN COMMISSION. EU Food Safety. **Neonicotinoids**. Bruxelas: EC, 2022. Disponível em: https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/approval-active-substances/renewal-approval/neonicotinoids_en. Acesso em: 04 nov. 2022.

- FENNER, K.; CANONICA, S.; WACKETT, L. P.; ELSNER, M. Evaluating Pesticide Degradation in the Environment: Blind Spots and Emerging Opportunities. **Science**, v. 341, n. 6147, p. 752-758, 2013.
- FERGUSON, G.; MCINTOSH, J. C.; WARR, O.; LOLLAR, B. S.; BALLENTINE, C. J.; FAMIGLIETTI, J. S.; KIM, J. H.; MICHALSKI, J. R.; MUSTARD, J. F.; TARNAS, J.; MCDONNELL, J. J. Crustal groundwater volumes greater than previously thought. **Geophysical Research Letters**, v. 48, p. 1-9, 2021.
- FERNANDES, A. J.; MALDANER, C. H.; NEGRI, F.; ROULEAU, A.; WAHNFRIED, I. D. Aspects of a conceptual groundwater flow model of the Serra Geral basalt aquifer (Sao Paulo, Brazil) from physical and structural geology data. **Hydrogeology Journal**, v. 24, p. 1199–1212, 2016.
- FERNANDES, M. R. **Parâmetros básicos de bacias hidrográficas**. Belo Horizonte: EMATER-MG, 2014. 20 p.
- FODOR, R. V.; MCKEE, E. H.; ROISENBERG, A. Age distribution of Serra Geral (Paraná) flood basalts, southern Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 2, n. 4, p. 343-349, 1989.
- FONTANA, D. C.; BERLATO, M. A. Relação entre el nino oscilação sul (ENOS), precipitação e rendimento de milho no estado do Rio Grande do Sul. **Pesquisa Agropecuária Gaúcha**, v. 2, n. 1, p. 39-46, 1996.
- FORGIARINI, F. R.; SILVA, J. L. S.; DESCOVI FILHO, L. L. V.; SILVA, F. C. Critérios para a gestão de recursos hídricos no Brasil. *In*: XIV WORLD WATER CONGRESS, 2011, Porto de Galinhas. **Anais do XIV World Water Congress**, 2011.
- FRANK, H. T.; GOMES, M. E. B.; FORMOSO, M. L. L. Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. **Pesquisas em Geociências**, v. 36, n. 1, p. 49-57, 2009.
- FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1979. 604 p.
- GEVAO, B.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C. Bound pesticide residues in soils: a review. **Environmental Pollution**, v. 108, n.1, p. 3-14, 2000.
- GIBBS, R. J. Mechanisms controlling world water chemistry. **Science**, v. 170, n. 3962, p. 1088-1090, 1970.
- GLYNN, P. D.; PLUMMER, L. N. Geochemistry and the understanding of ground-water systems. **Hydrogeology Journal**, v. 13, p. 263-287, 2005.
- GODFRAY, H. C. J.; CRUTE, I. R.; HADDAD, L.; LAWRENCE, D.; MUIR, J. F.; NISBETT, N.; PRETTY, J.; ROBINSON, S.; TOULMIN, C.; WHITELEY, R. The future of the global food system. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, v. 365, n. 1554, p. 2769-2777, 2010.
- GRAPHPAD SOFTWARE. **GraphPad Prism**. Versão 8.2.1.: GraphPad Software, 2019.

GÜLER, C. THYNE, G. D.; MCCRAY, J. E.; TURNER, A. K. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. **Hydrogeology Journal**, v. 10, p. 455-474, 2002.

HALBACH, K.; MÖDER, M.; SCHRADER, S.; LIEBMANN, L.; SCHÄFER, R. B.; SCHNEEWEISS, A.; SCHREINER, V. C.; VORMEIER, P.; WEISNER, O.; LIESS, M.; REEMTSMA, T. Small streams—large concentrations? Pesticide monitoring in small agricultural streams in Germany during dry weather and rainfall. **Water Research**, v. 203, 117535, 2021.

HARTMANN, A.; JASECHKO, S.; GLEESON, T.; WADA, Y.; ANDREO, B.; BARBERÁ, J. A.; BRIELMANN, H.; BOUCHAOU, L.; CHARLIER, J. B.; DARLING, W. G.; FILIPPINI, M.; GARVELMANN, J.; GOLDSCHIEDER, N.; KRALIK, M.; KRUNSTMANN, H.; LADOUCHE, B.; LANGE, J.; LUCIANETTI, G.; MARTÍN, J. F.; MUDARRA, M.; SÁNCHEZ, D.; STUMPP, C.; ZAGANA, E.; WAGENER, T. Risk of groundwater contamination widely underestimated because of fast flow into aquifers. **Proceedings of The National Academy of Sciences**, v. 118, n. 20, p. e2024492118, 2021.

HARTMANN, L. A. A história natural do Grupo Serra Geral desde o Cretáceo até o Recente. **Ciência e Natura**, v. 36, p. 173-182, 2014.

HASENACK, H.; WEBER, E. (org.). **Base cartográfica vetorial contínua do Rio Grande do Sul – escala 1:50.000**. Porto Alegre: UFRGS, Centro de Ecologia, 2010. 1 DVD-ROM.

HEAP, M. J.; REUSCHLÉ, T.; FARQUHARSON, J. I.; BAUD, P. Permeability of volcanic rocks to gas and water. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 354, p. 29–38, 2018.

HEM, J. D. **Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water**. U.S. Geological Supply Paper 2254, 1985. 263 p.

HILL, R. A. Geochemical patterns in Coachella Valley, California. **Transactions American Geophysical Union**, v. 21, n.1, p. 46-53. 1940.

HUSETH, A. S.; GROVES, R. L. Environmental fate of soil applied neonicotinoid insecticides in an irrigated potato agroecosystem. **PLOS ONE**, v. 9, n. 5, p. e97081, 2014.

HYMAN, J. D. Flow Channeling in Fracture Networks: Characterizing the Effect of Density on Preferential Flow Path Formation. **Water Resources Research**, v. 56, n. 9, p. e2020WR027986, 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (Brasil). **BDiA – Banco de Dados e Informações Ambientais: Pedologia**. Rio de Janeiro: IBGE, 2023. Escala 1:250.000. Disponível em: <https://bdiaweb.ibge.gov.br/#/consulta/pedologia>. Acesso em: 07 abr. 2024.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER (Brasil). **Agrotóxico**. Rio de Janeiro, RJ: INCA, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e->

prevencao-do-cancer/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxico. Acesso em: 04 nov. 2022.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (Brasil). **Normais Climatológicas do Brasil – 1991-2020**. Brasília: INMET, 2022. 27 p.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA (Brasil). **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Brasília: INMETRO, 2020.

ISLAM, M. A.; AMIN, S. M. N.; RAHMAN, M. A.; JURAIMI, A. S.; UDDIN, M. K.; BROWN, C. L.; ARSHAD, A. Chronic effects of organic pesticides on the aquatic environment and human health: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 18, 100740, 2022.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **The PPDB - IUPAC Pesticides Properties DataBase**. Zurique: IUPAC, 2024. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>. Acesso em: 21 fev. 2024.

JONES, K. C.; DE VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the Science. *Environmental Pollution*, v. 100, n. 1-3, p. 209-221, 1999.

KERKHOFF, G. D. **Avaliação integrada de qualidade da água e de multiresíduos de agrotóxicos do Rio Ijuí no município de Cerro Largo/RS**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária – Universidade Federal Da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2020.

KHAN, N.; RAY, R. L.; SARGANI, G. R.; IHTISHAM, M.; KHAYYAM, M.; ISMAIL, S. Current Progress and Future Prospects of Agriculture Technology: Gateway to Sustainable Agriculture. *Sustainability*, v. 13, n. 9, 4883, 2021.

KUMAR, J. A.; KRITHIGA, T.; SATHISH, S.; RENITA, A. A.; PRABU, D.; LOKESH, S.; GEETHA, R.; NAMASIVAYAM, S. K. R.; SILLANPAA, M. Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis. *Science of The Total Environment*, v. 832, 154808, 2022.

LADEIRA NETO, J. F. **Mapa de Declividade em Percentual do Relevo Brasileiro**. CPRM, 2010. Disponível em: <https://www.sgb.gov.br/publique/Gestao-Territorial/Gestao-Territorial/Mapa-de-Declividade-em-Percentual-do-Relevo-Brasileiro-3497.html>. Acesso em: 27 set. 2023.

LANGELIER, W. F.; LUDWIG, H. F. Graphical methods for indicating the mineral character of natural waters. *Journal of the American Water Works Association*, v. 34, n. 3, p. 335-352, 1942.

LARI, S. Z.; KHAN, N. A.; GANDHI, K. N.; MESHARAM, T. S.; THACKER, N. P. Comparison of pesticide residues in surface water and ground water of agriculture intensive áreas. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, v. 12, n. 11, p.1-7, 2014.

LI, L.; CHEN, C.; LI, D.; BREIVIK, K.; ABBASI, G.; LI, Y. F. What do we know about the production and release of persistent organic pollutants in the global environment?. *Environmental Science: Advances*, v. 2, p. 55-68, 2023.

LI, Z.; FANTKE, P. Toward harmonizing global pesticide regulations for surface freshwaters in support of protecting human health. **Journal of Environmental Management**, v. 301, 113909, 2022.

LOHMANN, R.; BREIVIK, K.; DACHS, J.; MUIR, D. Global fate of POPs: Current and future research directions. **Environmental Pollution**, v. 150, n. 1, p. 150-165, 2007.

LORENZ, S.; RASMUSSEN, J. J.; SÜß, A.; KALETTKA, T.; GOLLA, B.; HORNEY, P.; STÄHLER, M.; HOMMEL, B.; SCHÄFER, R. B. Specifics and challenges of assessing exposure and effects of pesticides in small water bodies. **Hydrobiologia**, v. 793, p. 213-224, 2017.

LUCAS, M.; CANTAREIRA, G. D.; WENDLAND, E. Solute transport performance analysis of equivalent apertures in a single undisturbed basaltic fracture. **Hydrogeology Journal**, v. 27, p. 1999-2010, 2019.

LYKOGIANNI, M.; BEMPELOU, E.; KARAMAOUNA, F.; ALIFERIS, K. A. Do pesticides promote or hinder sustainability in agriculture? The challenge of sustainable use of pesticides in modern agriculture. **Science of The Total Environment**, v. 795, 148625, 2021.

MACHADO, J. L. F. **Compartimentação espacial e arcabouço hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul**. 2005. Tese (Doutorado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade do Vale do Rio dos Sinos - Unisinos. São Leopoldo, Rio Grande do Sul, 2005. 237 p.

MARANDI, A.; SHAND, P. Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram. **Applied Geochemistry**, v. 97, p. 209-212, 2018.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013.

MATZENBAUER, R.; RADIN, B.; MALUF, J. R. T. O fenômeno ENOS e o regime de chuvas no Rio Grande do Sul. **Agrometeoros**, v. 25, n. 2, p. 323-331, 2017.

MCDOUGALL, I.; RÜEGG, N. R. Potassium-argon dates on the Serra Geral Formation of South America. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, p. 191-195, 1966.

MELLO, K.; TANIWAKI, R. H.; PAULA, F. R.; VALENTE, R. A.; RANDHIR, T. O.; MACEDO, D. R.; LEAL, C. G.; RODRIGUES, C. B.; HUGHES, R. M. Multiscale land use impacts on water quality: Assessment, planning, and future perspectives in Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 1-16, 2020.

MEFTAUL, I. M.; VENKATESWARLU, K.; DHARMARAJAN, R.; ANNAMALAI, P.; MEGHARAJ, M. Pesticides in the urban environment: A potential threat that knocks at the door. **Science of The Total Environment**, v. 711, 134612, 2020.

MILLER, J. L.; SCHMIDT, T. S.; VAN METRE, P. C.; MAHLER, B. J.; SANDSTORM, M. W.; NOWELL, L. H.; CARLISLE, D. M.; MORAN, P. W. Common insecticide disrupts aquatic communities: A mesocosm-to-field ecological risk assessment of

fipronil and its degradates in U.S. streams. **Science Advances**, v. 6, n. 44, p. eabc1299, 2020.

MILHOME, M. A. L.; SOUSA, D. D. O. B. D.; LIMA, F. D. A. F.; NASCIMENTO, R. D. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 363-372, 2009.

MÖBUS, M. **Qualigraf**. Versão 1.1.: Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos – FUNCEME, 2014.

MONTCOUDIOL, N.; MOLSON, J.; LEMIEUX, J. -M. Groundwater geochemistry of the Outaouais Region (Québec, Canada): a regional-scale study. **Hydrogeology Journal**, v. 23, p. 377-396, 2015.

MORELATO, J. L. **Avaliação ambiental da água e sedimento na bacia hidrográfica do Rio Ijuí**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária – Universidade Federal Da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2022.

NOWELL, L. H.; MORAN, P. W.; WAITE, I. R.; SCHMIDT, T. S.; BRADLEY, P. M.; MAHLER, B. J.; VAN METRE, P. C. Multiple lines of evidence point to pesticides as stressors affecting invertebrate communities in small streams in five United States regions. **Science of the Total Environment**, v. 915, 169634, 2024.

OLAYA-ARENAS, P.; SCHARF, M. E.; KAPLAN, I. Do pollinators prefer pesticide-free plants? An experimental test with monarchs and milkweeds. **Journal of Applied Ecology**, v. 57, n. 10, p. 2019-2030, 2020.

ONU. **World population prospects 2022**: summary of results. New York: Organização das Nações Unidas, 2022.

ORTIZ-HERNÁNDEZ, L.; SÁNCHEZ-SALINAS, E.; DANTÁN-GONZÁLEZ, E.; CASTREJÓN-GODÍNEZ, M. L. Pesticide Biodegradation: Mechanisms, Genetics and Strategies to Enhance the Process. *In*: CHAMY, R. (ed.). **Biodegradation - Life of Science**. Londres: IntechOpen, 2013.

PAN, G.; LI, X.; ZHANG, J.; LIU, Y.; LIANG, H. Groundwater-flow-system characterization with hydrogeochemistry: a case in the lakes discharge area of the Ordos Plateau, China. **Hydrogeology Journal**, v. 27, p. 669-683, 2019.

PEREIRA, V. J.; CUNHA, J. P. A. R.; MORAIS, T. P.; RIBEIRO-OLIVEIRA, J. P.; MORAIS, J. B. Physical-chemical properties of pesticides: concepts, applications, and interactions with the environment. **Bioscience Journal**, v. 32, n. 3, p. 627-641, 2016.

PINTO, V. M.; HARTMANN, L. A.; SANTOS, J. O. S.; MCNAUGHTON, N. J.; WILDNER, W. Zircon U-Pb geochronology from the Paraná bimodal volcanic province support a brief eruptive cycle at ~ 135 Ma. **Chemical Geology**, n. 281, p. 93-102, 2011.

PIPER, A. M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. **Transactions American Geophysical Union**, v. 25, n. 6, p. 914-928, 1944.

PORTER, S. N.; HUMPHRIES, M. S.; BUAH-KWOFIE, A.; SCHLEYER, M. H. Accumulation of organochlorine pesticides in reef organisms from marginal coral reefs in South Africa and links with coastal groundwater. **Marine Pollution Bulletin**, v. 137, n. October, p. 295–305, 2018.

POURKHEIRANDISH, M.; GOLICZ, A. A.; BHALLA, P. L.; SINGH, M. B. Global Role of Crop Genomics in the Face of Climate Change. **Frontiers in Plant Science**, v. 11, 922, 2020.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE – IPCC. **Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability – Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge e Nova Iorque: Cambridge University Press. 2022. 3056 p.

PROJETO MAPBIOMAS. **Coleção 2022 da Série Anual de Mapas de Cobertura e Uso da Terra do Brasil**. 2024. Disponível em: <https://mapbiomas.org/>. Acesso em: 30 jan. 2024.

QGIS DEVELOPMENT TEAM. **QGIS**. Versão 3.22.9.: QGIS Development Team, 2022.

RASMUSSEN, J. J.; WIBERG-LARSEN, P.; BAATTRUP-PEDERSEN, A.; CEDERGREEN, N.; MCKNIGHT, U. S.; KREUGER, J.; JACOBSEN, D.; KRISTENSEN, E. A.; FRIBERG, N. The legacy of pesticide pollution: An overlooked factor in current risk assessments of freshwater systems. **Water Research**, v. 84, p. 25-32, 2015.

RAY, D. K.; MUELLER, N. D.; WEST, P. C.; FOLEY, J. A. Yield Trends Are Insufficient to Double Global Crop Production by 2050. **PLOS ONE**, v. 8, n. 6, e66428, 2013.

RIEHEL, E. **Água de abastecimento público rural e urbana: Uma análise de potabilidade e de multiresíduos de agrotóxicos em poços de abastecimento de um município da região das Missões - RS**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária – Universidade Federal Da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2021.

ROISENBERG, A.; VIERO, A. P. O vulcanismo mesozóico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul. In: HOLZ, M.; DE ROS, L. F. (eds.). **Geologia do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Centro de Investigação do Gondwana, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000. p. 355-374.

ROSSI, A. S.; MICHLIG, M. P.; REPETTI, M. R.; CAZENAVE, J. Single and joint toxicity of azoxystrobin and cyproconazole to *Prochilodus lineatus*: Bioconcentration and biochemical responses. **Science of the Total Environment**, v. 907, 167992, 2024.

SABARWAL, A.; KUMAR, K.; SINGH, R. P. Hazardous effects of chemical pesticides on human health—Cancer and other associated disorders. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 63, n. September, p. 103–114, 2018.

SÁNCHEZ-BAYO, F. The trouble with neonicotinoids. **Science**, v. 346, n. 6211, p. 806-807, 2014.

SANTOS, H. C.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAÚJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5. ed. Brasília: Embrapa Solos, 2018. 590 p.

SCHULZ, R. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, n. 2, p. 419-448, 2004.

SCHUSTER, R.; SCOTTÁ, F.; PARANHOS, R. **Nota Técnica nº 002/2020/DIPLA/DRHS**. Porto Alegre: Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento, 2020.

SILVA, D. R. O.; AVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; BUNDT, A. D. C.; PRIMEL, E. G.; CALDAS, S. S. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 748-752, 2011.

SOUZA, R. M.; SEIBERT, D.; QUESADA, H. B.; BASSETTI, F. J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; BERGAMASCO, R. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 135, p. 22–37, 2020

STEHLE, S.; SCHULZ, R. Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 18, p. 5750-5755, 2015.

STIFF, H. A. Jr. The interpretation of chemical waters analysis by means of patterns. **Journal of Petroleum Technology**, v. 3, n. 10, p. 376-379, 1951.

SUN, X.; LIU, M.; MENG, J.; WANG, L.; CHEN, X.; PENG, S.; RONG, X.; WANG, L. Residue level, occurrence characteristics and ecological risk of pesticides in typical farmland-river interlaced area of Baiyang Lake upstream, China. **Scientific Reports**, v. 12, 12049, 2022.

SYAFRUDIN, M.; KRISTANTI, R. A.; YUNIARTO, A.; HADIBARATA, T.; RHEE, J.; AL-ONAZI, W. A.; ALGARNI, T. S.; ALMARRI, A. H.; AL-MOHAIMEED, A. M. Pesticides in Drinking Water—A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 2, 468, 2021.

SZÖCS, E.; BRINKE, M.; KARAOGLAN, B.; SCHÄFER, R. B. Large Scale risks from agricultural pesticides in small streams. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 13, p. 7378-7385, 2017.

TAMBURINI, G.; BOMMARCO, R.; WANGER, T. C.; KREMEN, C.; VAN DER HEIJDEN, M. G. A.; LIEBMAN, M.; HALLIN, S. Agricultural diversification promotes multiple ecosystem services without compromising yield. **Science Advances**, v. 6, n. 45, p. eaba1715, 2020.

TANG, F. H. M.; LENZEN, M.; MCBRATNEY, A.; MAGGI, F. Risk of pesticide pollution at the global scale. **Nature Geoscience**, v. 14, p. 206-210, 2021.

TOSTADO, L; BOLLMOHR, S. **Pesticide atlas: facts and figures about toxic chemicals in agriculture**. Berlim: HBS; Bruxelas: FoEE; Berlim: BUND; Bruxelas: PAN Europe. 2022, 60 p.

TRAININI, D. R.; MACHADO, J. L. F.; FREITAS, M. A. **Mapa hidrogeológico do Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CPRM, 2005. Escala 1:750.000.

TUDI, M.; RUAN, H. D.; WANG, L.; LYU, J.; SADLER, R.; CONNELL, D.; CHU, C.; PHUNG, D. T. Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 3, 1112, 2021.

TWEED, S. O.; WEAVER, T. R.; CARTWRIGHT, I. Distinguishing groundwater flow paths in different fractured-rock aquifers using groundwater chemistry: Dandenong Ranges, southeast Australia. **Hydrogeology Journal**, v. 13, p. 771-786, 2005.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL. Coordenação Adjunta de Laboratórios. **Dados da Estação Meteorológica**. Cerro Largo, RS: Universidade Federal da Fronteira Sul, 2024. Disponível em: <https://uffslabcerrolargo.blogspot.com/2019/08/dados-da-estacao-meteorologica.html>. Acesso em: 16 mar. 2024.

VALENCIO, D. A.; VILAS, J. F. Age of separation of South America and Africa. **Nature**, v. 223, p. 1353–1354, 1969.

VAN DIJK, T. C.; VAN STAALDUINEN, M. A.; VAN DER SLUIJS, J. P. Macro-Invertebrate Decline in Surface Water Polluted with Imidacloprid. **PLOS ONE**, v. 8, n. 5, e62374, 2013.

VAN METRE, P. C.; WAITE, I. R.; QI, S.; MAHLER, B.; TERANDO, A.; WIECZOREK, M.; MEADOR, M.; BRADLEY, P.; JOURNEY, C.; SCHMIDT, T.; CARLISLE, D. Projected urban growth in the southeastern USA puts small streams at risk. **PLOS ONE**, v. 14, n. 10, e0222714, 2019.

VAN METRE, P. C.; ALVAREZ, D. A.; MAHLER, B. J.; NOWELL, L.; SANDSTROM, M.; MORAN, P. Complex mixtures of Pesticides in Midwest U.S. streams indicated by POCIS time-integrating samplers. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 431-440, 2017.

VELIS, M.; CONTI, K. I.; BIERMANN, F. Groundwater and human development: synergies and trade-offs within the context of the sustainable development goals. **Sustainability Science**, v. 12, p. 1007-1017, 2017.

WAICHEL, B. L.; LIMA, E. F.; SOMMER, C. A. Tipos de derrame e reconhecimento de estruturas nos basaltos da Formação Serra Geral: Terminologia e aspectos de campo. **Pesquisas em Geociências**, v. 33, n. 2, p. 123-133, 2006.

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)**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária – Universidade Federal Da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2018.

WESCHENFELDER, A. B.; DOS SANTOS, A. L. M. R.; DANTAS, C. E. O.; MARCUZZO, F. F. N.; DA COSTA, M. R.; DO NASCIMENTO, J. R. S.; FARIAS, J. A. M.; FURTUNATO, O. M.; MEDEIROS, V. S. **Isoietas Anuais Médias – Período 1977 a 2006**. Brasília: CPRM, 2006a. Escala 1:5.000.000.

WESCHENFELDER, A. B.; DOS SANTOS, A. L. M. R.; DANTAS, C. E. O.; MARCUZZO, F. F. N.; DA COSTA, M. R.; DO NASCIMENTO, J. R. S.; FARIAS, J. A. M.; FURTUNATO, O. M.; MEDEIROS, V. S. **Mês Mais Chuvoso – Período de 1977 a 2006**. Brasília: CPRM, 2006b. Escala 1:5.000.000.

WESCHENFELDER, A. B.; DOS SANTOS, A. L. M. R.; DANTAS, C. E. O.; MARCUZZO, F. F. N.; DA COSTA, M. R.; DO NASCIMENTO, J. R. S.; FARIAS, J. A. M.; FURTUNATO, O. M.; MEDEIROS, V. S. **Mês Mais Seco – Período de 1977 a 2006**. Brasília: CPRM, 2006c. Escala 1:5.000.000.

WESTON, D. P.; CHEN, D.; LYDY, M. J. Stormwater-related transport of the insecticides bifenthrin, fipronil, imidacloprid, and chlorpyrifos into a tidal wetland, San Francisco Bay, California. **Science of The Total Environment**, v. 527-528, p. 18-25, 2015.

WITWERT, R. A.; BENDER, S. F.; HARTMAN, K.; HYDBOM, S.; LIMA, R. A. A.; LOAIZA, V.; NEMECEK, T.; OEHL, F.; OLSSON, P. A.; PETCHEY, O.; PRECHSL, U. E.; SCHLAEPPI, K.; SCHOLTEN, T.; SEITZ, S.; SIX, J.; VAN DER HEIJDEN, M. G. A. Organic and conservation agriculture promote ecosystem multifunctionality. **Science Advances**, v. 7, n. 34, p. eabg6995, 2021.

WILDNER, W.; RAMGRAB, G. E.; LOPES, R. C.; IGLESIAS, C. M. F. **Mapa geológico do Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CPRM, 2008. Escala 1:750.000.

WILDNER, W. Estratigrafia do magmatismo Serra Geral na Bacia do Paraná – Conceitos básicos e divisão faciológica. *In*: Reunião Aberta da Comissão Brasileira de Estratigrafia, 2004, Porto Alegre. **Anais da Reunião Aberta da Comissão Brasileira de Estratigrafia**. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Geologia, 2004. p. 62-75.

WINSTON, R. B. **GW_Chart**. Versão 1.30.: U.S. Geological Survey Software Release, 2020.

YAMAMURO, M.; KOMURO, T.; KAMIYA, H.; KATO, T.; HASEGAWA, H.; KAMEDA, Y. Neonicotinoids disrupt aquatic food webs and decrease fishery yields. **Science**, v. 366, n. 6465, p. 620-623, 2019.

ZALLES, V.; HANSEN, M. C.; POTAPOV, P. V.; STEHMAN, S. V.; TYUKAVINA, A.; PICKENS, A.; SONG, X. P.; ADUSEI, B.; OKPA, C.; AGUILAR, R.; JOHN, N.; CHAVEZ, S. Near doubling of Brazil's intensive row crop area since 2000. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 116, n. 2, p. 428-435, 2019.

APÊNDICES

APÊNDICE A – DETECÇÕES TOTAIS E CONCENTRAÇÕES TOTAIS DOS AGROTÓXICOS ANALISADOS

Agrotóxico (princípio ativo)	Verão		Inverno	
	Detecções	Concentração Total	Detecções	Concentração Total
2,4-D	19	0	13	0
Bentazona	17	0	21	0
Pirazosulfurom- etílico	2	0	2	0,173
Penoxsulam	1	0	22	0
Metsulfuron- metílico	19	0	9	0
Atrazina	5	0,012	21	0,012
Clomazone	0	0	1	0
Imazapique	9	0,11	1	0
Simazina	0	0	2	0
Imazetapir	1	0,017	11	0,171
Ciproconazol	19	0,09884	23	0
Difenoconazol	1	0	1	0
Epoxiconazol	13	0	1	0
Tebuconazol	17	0	6	0
Propiconazol	3	0	12	0
Azoxistrobina	4	0	9	0
Piraclostrobina	0	0	1	0
Trifloxistrobina	0	0	0	0
Fipronil	0	0	25	0
Pirimicarbe	0	0	0	0
Malationa	0	0	15	0
Profenofós	21	2,622	15	0
Carbofurano	16	0	0	0
Tiametoxan	2	0	0	0

APÊNDICE B – DETECÇÕES DOS AGROTÓXICOS ANALISADOS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

Agrotóxico (princípio ativo)	Verão		Inverno	
	Detecções Subterrânea	Detecções Superficial	Detecções Subterrânea	Detecções Superficial
2,4-D	8	11	8	5
Bentazona	10	7	11	10
Pirazossulfurom- etílico	0	2	1	1
Penoxsulam	1	0	12	10
Metsulfuron- metílico	10	9	6	3
Atrazina	1	4	11	10
Clomazone	0	0	0	1
Imazapique	3	6	0	1
Simazina	0	0	0	2
Imazetapir	0	1	4	7
Ciproconazol	9	10	12	11
Difenoconazol	1	0	1	0
Epoxiconazol	8	5	0	1
Tebuconazol	9	8	3	3
Propiconazol	1	2	4	8
Azoxistrobina	1	3	1	8
Piraclostrobina	0	0	1	0
Trifloxistrobina	0	0	0	0
Fipronil	0	0	14	11
Pirimicarbe	0	0	0	0
Malationa	0	0	7	8
Profenofós	10	11	9	6
Carbofurano	7	9	0	0
Tiametoxan	1	1	0	0

APÊNDICE C – CONCENTRAÇÕES DOS AGROTÓXICOS ANALISADOS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

Agrotóxico (princípio ativo)	Verão		Inverno	
	Concentração Subterrânea	Concentração Superficial	Concentração Subterrânea	Concentração Superficial
2,4-D	0	0	0	0
Bentazona	0	0	0	0
Pirazossulfurom- etílico	0	0	0,088	0,085
Penoxsulam	0	0	0	0
Metsulfuron- metílico	0	0	0	0
Atrazina	0	0,012	0,012	0
Clomazone	0	0	0	0
Imazapique	0,034	0,076	0	0
Simazina	0	0	0	0
Imazetapir	0	0,017	0,073	0,098
Ciproconazol	0	0,09884	0	0
Difenoconazol	0	0	0	0
Epoxiconazol	0	0	0	0
Tebuconazol	0	0	0	0
Propiconazol	0	0	0	0
Azoxistrobina	0	0	0	0
Piraclostrobina	0	0	0	0
Trifloxistrobina	0	0	0	0
Fipronil	0	0	0	0
Pirimicarbe	0	0	0	0
Malationa	0	0	0	0
Profenofós	0,659	1,963	0	0
Carbofurano	0	0	0	0
Tiametoxan	0	0	0	0

APÊNDICE D – RESULTADOS DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS DE CORRELAÇÃO SPEARMAN ENTRE AS FREQUÊNCIAS DE DETECÇÃO E AS PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DOS AGROTÓXICOS

	FOD total (%) vs. Solubilidade	FOD (%) vs. Koc	FOD (%) vs. t1/2 (água)	FOD (%) vs. log Kow
r Spearman	0,2528	-0,2001	0,4094	-0,3315
95% confidence interval	-0,1701 to 0,5971	-0,6305 to 0,3243	-0,1041 to 0,7505	-0,6497 to 0,08546
P (two-tailed)	0,223	0,438	0,103	0,105
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Exact	Exact	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	25	17	17	25

	FD Verão (%) vs. Solubilidade	FD Verão (%) vs. Koc	FD Verão (%) vs. t1/2 (água)	FD Verão (%) vs. log Kow
r Spearman	0,3483	-0,2163	0,4059	-0,392
95% confidence interval	-0,06664 to 0,6605	-0,6405 to 0,3091	-0,1082 to 0,7487	-0,6881 to 0,01602
P (two-tailed)	0,088	0,4009	0,1064	0,0526
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Exact	Exact	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	25	17	17	25

	FD Inverno (%) vs. Solubilidade	FD Inverno (%) vs. Koc	FD Inverno (%) vs. t1/2 (água)	FD Inverno (%) vs. log Kow
r Spearman	0,04034	-0,1416	0,18	-0,1492
95% confidence interval	-0,3712 to 0,4387	-0,5927 to 0,3771	-0,3429 to 0,6177	-0,5230 to 0,2728
P (two-tailed)	0,8482	0,5851	0,4849	0,4766
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Exact	Exact	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	25	17	17	25

	FD Superficial (%) vs. Solubilidade	FD Superficial (%) vs. Koc	FD Superficial (%) vs. t1/2 (água)	FD Superficial (%) vs. log Kow
r Spearman	0,2487	-0,1881	0,4344	-0,3688
95% confidence interval	-0,1744 to 0,5942	-0,6229 to 0,3355	-0,07387 to 0,7635	-0,6736 to 0,04317
P (two-tailed)	0,2307	0,4668	0,0825	0,0697
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Exact	Exact	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	25	17	17	25

	FD Subterrânea (%) vs. Solubilidade	FD Subterrânea (%) vs. Koc	FD Subterrânea (%) vs. t1/2 (água)	FD Subterrânea (%) vs. log Kow
r Spearman	0,2591	-0,1824	0,4218	-0,2975
95% confidence interval	-0,1635 to 0,6014	-0,6192 to 0,3407	-0,08921 to 0,7570	-0,6273 to 0,1228
P (two-tailed)	0,211	0,4803	0,0925	0,1487
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Exact	Exact	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	25	17	17	25

	FD Sup Verão (%) vs. Solubilidade	FD Sup Verão (%) vs. Koc	FD Sup Verão (%) vs. t1/2 (água)	FD Sup Verão (%) vs. log Kow
r Spearman	0,3385	-0,2096	0,3815	-0,3835
95% confidence interval	-0,07767 to 0,6542	-0,6364 to 0,3154	-0,1366 to 0,7358	-0,6828 to 0,02604
P (two-tailed)	0,0979	0,4157	0,1304	0,0584
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Exact	Exact	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	25	17	17	25

	FD Sup Inverno (%) vs. Solubilidade	FD Sup Inverno (%) vs. Koc	FD Sup Inverno (%) vs. t1/2 (água)	FD Sup Inverno (%) vs. log Kow
r Spearman	0,06792	-0,1584	0,2575	-0,1695
95% confidence interval	-0,3471 to 0,4607	-0,6038 to 0,3623	-0,2691 to 0,6656	-0,5380 to 0,2535
P (two-tailed)	0,747	0,5423	0,3147	0,4181
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Exact	Exact	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	25	17	17	25

	FD Sub Verão (%) vs. Solubilidade	FD Sub Verão (%) vs. Koc	FD Sub Verão (%) vs. t1/2 (água)	FD Sub Verão (%) vs. log Kow
r Spearman	0,3603	-0,2022	0,4861	-0,3815
95% confidence interval	-0,05289 to 0,6682	-0,6317 to 0,3224	-0,008431 to 0,7895	-0,6815 to 0,02845
P (two-tailed)	0,0768	0,4329	0,0497	0,0599
P value summary	ns	ns	*	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Exact	Exact	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	Yes	No
Number of XY Pairs	25	17	17	25

	FD Sub Inverno (%) vs. Solubilidade	FD Sub Inverno (%) vs. Koc	FD Sub Inverno (%) vs. t1/2 (água)	FD Sub Inverno (%) vs. log Kow
r Spearman	0,08134	-0,1334	0,07771	-0,1232
95% confidence interval	-0,3352 to 0,4713	-0,5873 to 0,3844	-0,4313 to 0,5492	-0,5036 to 0,2971
P (two-tailed)	0,6991	0,607	0,7655	0,5574
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Exact	Exact	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	25	17	17	25

APÊNDICE E – RESULTADOS DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS DE CORRELAÇÃO SPEARMAN ENTRE AS FREQUÊNCIAS DE DETECÇÃO E O USO DO SOLO PARA TODAS AS AMOSTRAS

	FD Verão (%) vs. Agricultura (%)	FD Verão (%) vs. Agropecuária (%)	FD Verão (%) vs. Agricultura (m²)	FD Verão (%) vs. Agropecuária (m²)
r Spearman	0,2793	0,2926	0,2051	0,2271
95% confidence interval	-0,1743 to 0,6350	-0,1601 to 0,6436	-0,2495 to 0,5856	-0,2277 to 0,6006
P (two-tailed)	0,2082	0,1864	0,3598	0,3094
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Approximate	Approximate	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	22	22	22	22

	FD Verão (%) vs. Urbano (%)	FD Verão (%) vs. Urbano (m²)	FD Verão (%) vs. Floresta (%)	FD Verão (%) vs. Floresta (m²)
r Spearman	-0,0494	0,0767	-0,1628	-0,05968
95% confidence interval	-0,4718 to 0,3914	-0,3680 to 0,4928	-0,5561 to 0,2901	-0,4798 to 0,3827
P (two-tailed)	0,8272	0,7344	0,4691	0,7919
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Approximate	Approximate	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	22	22	22	22

	FD Inverno (%) vs. Agricultura (%)	FD Inverno (%) vs. Agropecuária (%)	FD Inverno (%) vs. Agricultura (m²)	FD Inverno (%) vs. Agropecuária (m²)
r Spearman	-0,01679	-0,07693	0,4819	0,5003
95% confidence interval	-0,4194 to 0,3914	-0,4678 to 0,3392	0,09495 to 0,7423	0,1189 to 0,7530
P (two-tailed)	0,9365	0,7147	0,0147	0,0109
P value summary	ns	ns	*	*
Exact or approximate P value?	Approximate	Approximate	Approximate	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	Yes	Yes
Number of XY Pairs	25	25	25	25

	FD Inverno (%) vs. Urbano (%)	FD Inverno (%) vs. Urbano (m ²)	FD Inverno (%) vs. Floresta (%)	FD Inverno (%) vs. Floresta (m ²)
r Spearman	0,4639	0,6041	0,002343	0,6354
95% confidence interval	0,07194 to 0,7318	0,2630 to 0,8109	-0,4035 to 0,4075	0,3096 to 0,8276
P (two-tailed)	0,0195	0,0014	0,9911	0,0006
P value summary	*	**	ns	***
Exact or approximate P value?	Approximate	Approximate	Approximate	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	Yes	Yes	No	Yes
Number of XY Pairs	25	25	25	25

	FD Total (%) vs. Agricultura (%)	FD Total (%) vs. Agropecuária (%)	FD Total (%) vs. Agricultura (m ²)	FD Total (%) vs. Agropecuária (m ²)
r Spearman	0,1357	0,1089	0,468	0,513
95% confidence interval	-0,3153 to 0,5366	-0,3396 to 0,5170	0,04449 to 0,7489	0,1035 to 0,7738
P (two-tailed)	0,5472	0,6296	0,0281	0,0146
P value summary	ns	ns	*	*
Exact or approximate P value?	Approximate	Approximate	Approximate	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	Yes	Yes
Number of XY Pairs	22	22	22	22

	FD Total (%) vs. Urbano (%)	FD Total (%) vs. Urbano (m ²)	FD Total (%) vs. Floresta (%)	FD Total (%) vs. Floresta (m ²)
r Spearman	0,3978	0,5404	-0,1419	0,4201
95% confidence interval	-0,04193 to 0,7084	0,1408 to 0,7886	-0,5412 to 0,3096	-0,01515 to 0,7215
P (two-tailed)	0,0668	0,0094	0,5287	0,0516
P value summary	ns	**	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Approximate	Approximate	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	Yes	No	No
Number of XY Pairs	22	22	22	22

	FD Verão (%) vs. Agricultura (%)	FD Verão (%) vs. Agropecuária (%)	FD Verão (%) vs. Agricultura (m²)	FD Verão (%) vs. Agropecuária (m²)
r Spearman	0,2793	0,2926	0,2051	0,2271
95% confidence interval	-0,1743 to 0,6350	-0,1601 to 0,6436	-0,2495 to 0,5856	-0,2277 to 0,6006
P (two-tailed)	0,2082	0,1864	0,3598	0,3094
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Approximate	Approximate	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	22	22	22	22

	FD Verão (%) vs. Urbano (%)	FD Verão (%) vs. Urbano (m²)	FD Verão (%) vs. Floresta (%)	FD Verão (%) vs. Floresta (m²)
r Spearman	-0,0494	0,0767	-0,1628	-0,05968
95% confidence interval	-0,4718 to 0,3914	-0,3680 to 0,4928	-0,5561 to 0,2901	-0,4798 to 0,3827
P (two-tailed)	0,8272	0,7344	0,4691	0,7919
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Approximate	Approximate	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	22	22	22	22

	FD Inverno (%) vs. Agricultura (%)	FD Inverno (%) vs. Agropecuária (%)	FD Inverno (%) vs. Agricultura (m²)	FD Inverno (%) vs. Agropecuária (m²)
r Spearman	-0,01679	-0,07693	0,4819	0,5003
95% confidence interval	-0,4194 to 0,3914	-0,4678 to 0,3392	0,09495 to 0,7423	0,1189 to 0,7530
P (two-tailed)	0,9365	0,7147	0,0147	0,0109
P value summary	ns	ns	*	*
Exact or approximate P value?	Approximate	Approximate	Approximate	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	Yes	Yes
Number of XY Pairs	25	25	25	25

	FD Inverno (%) vs. Urbano (%)	FD Inverno (%) vs. Urbano (m ²)	FD Inverno (%) vs. Floresta (%)	FD Inverno (%) vs. Floresta (m ²)
r Spearman	0,4639	0,6041	0,002343	0,6354
95% confidence interval	0,07194 to 0,7318	0,2630 to 0,8109	-0,4035 to 0,4075	0,3096 to 0,8276
P (two-tailed)	0,0195	0,0014	0,9911	0,0006
P value summary	*	**	ns	***
Exact or approximate P value?	Approximate	Approximate	Approximate	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	Yes	Yes	No	Yes
Number of XY Pairs	25	25	25	25

	FD Total (%) vs. Agricultura (%)	FD Total (%) vs. Agropecuária (%)	FD Total (%) vs. Agricultura (m ²)	FD Total (%) vs. Agropecuária (m ²)
r Spearman	0,1357	0,1089	0,468	0,513
95% confidence interval	-0,3153 to 0,5366	-0,3396 to 0,5170	0,04449 to 0,7489	0,1035 to 0,7738
P (two-tailed)	0,5472	0,6296	0,0281	0,0146
P value summary	ns	ns	*	*
Exact or approximate P value?	Approximate	Approximate	Approximate	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	Yes	Yes
Number of XY Pairs	22	22	22	22

	FD Total (%) vs. Urbano (%)	FD Total (%) vs. Urbano (m ²)	FD Total (%) vs. Floresta (%)	FD Total (%) vs. Floresta (m ²)
r Spearman	0,3978	0,5404	-0,1419	0,4201
95% confidence interval	-0,04193 to 0,7084	0,1408 to 0,7886	-0,5412 to 0,3096	-0,01515 to 0,7215
P (two-tailed)	0,0668	0,0094	0,5287	0,0516
P value summary	ns	**	ns	ns
Exact or approximate P value?	Approximate	Approximate	Approximate	Approximate
Significant? (alpha = 0.05)	No	Yes	No	No
Number of XY Pairs	22	22	22	22

APÊNDICE F – RESULTADOS DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS DE CORRELAÇÃO SPEARMAN ENTRE AS FREQUÊNCIAS DE DETECÇÃO E O USO DO SOLO PARA AS AMOSTRAS SUPERFICIAIS

	FD Verão (%) vs. Agricultura (%)	FD Verão (%) vs. Agropecuária (%)	FD Verão (%) vs. Agricultura (m ²)	FD Verão (%) vs. Agropecuária (m ²)	FD Verão (%) vs. Urbano (%)
r Spearman	0,2337	0,2665	-0,2478	-0,2618	-0,05263
95% confidence interval	-0,4425 to 0,7405	-0,4140 to 0,7559	-0,7471 to 0,4304	-0,7537 to 0,4181	-0,6447 to 0,5789
P (two-tailed)	0,4866	0,4258	0,4597	0,4345	0,8766
P value summary	ns	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Exact	Exact	Exact	Exact	Exact
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No	No
Number of XY Pairs	11	11	11	11	11

	FD Verão (%) vs. Urbano (m ²)	FD Verão (%) vs. Floresta (%)	FD Verão (%) vs. Floresta (m ²)	FD Verão (%) vs. Área de Contribuição (m ²)	FD Verão (%) vs. Largura canal (m)
r Spearman	-0,07656	-0,1122	-0,2898	-0,2618	-0,2805
95% confidence interval	-0,6585 to 0,5627	-0,6784 to 0,5376	-0,7665 to 0,3928	-0,7537 to 0,4181	-0,7623 to 0,4013
P (two-tailed)	0,8197	0,743	0,3851	0,4345	0,4011
P value summary	ns	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Exact	Exact	Exact	Exact	Exact
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No	No
Number of XY Pairs	11	11	11	11	11

	FD Inverno (%) vs. Agricultura (%)	FD Inverno (%) vs. Agropecuária (%)	FD Inverno (%) vs. Agricultura (m ²)	FD Inverno (%) vs. Agropecuária (m ²)	FD Inverno (%) vs. Urbano (%)
r Spearman	0,5081	0,559	0,7022	0,6606	0,5036
95% confidence interval	-0,1520 to 0,8548	-0,08193 to 0,8728	0,1568 to 0,9194	0,08026 to 0,9065	-0,1580 to 0,8531
P (two-tailed)	0,1133	0,0779	0,0193	0,0309	0,1155
P value summary	ns	ns	*	*	ns
Exact or approximate P value?	Exact	Exact	Exact	Exact	Exact
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	Yes	Yes	No
Number of XY Pairs	11	11	11	11	11

	FD Inverno (%) vs. Urbano (m ²)	FD Inverno (%) vs. Floresta (%)	FD Inverno (%) vs. Floresta (m ²)	FD Inverno (%) vs. Área de Contribuição (m ²)	FD Inverno (%) vs. Largura canal (m)
r Spearman	0,5508	-0,4989	0,619	0,6606	0,7715
95% confidence interval	-0,09357 to 0,8700	-0,8514 to 0,1641	0,009974 to 0,8931	0,08026 to 0,9065	0,3009 to 0,9399
P (two-tailed)	0,0824	0,1207	0,0465	0,0309	0,0073
P value summary	ns	ns	*	*	**
Exact or approximate P value?	Exact	Exact	Exact	Exact	Exact
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	Yes	Yes	Yes
Number of XY Pairs	11	11	11	11	11

	FD Total (%) vs. Agricultura (%)	FD Total (%) vs. Agropecuária (%)	FD Total (%) vs. Agricultura (m ²)	FD Total (%) vs. Agropecuária (m ²)	FD Total (%) vs. Urbano (%)
r Spearman	0,426	0,4723	0,3056	0,2871	0,3649
95% confidence interval	-0,2528 to 0,8238	-0,1978 to 0,8416	-0,3780 to 0,7736	-0,3953 to 0,7653	-0,3193 to 0,7991
P (two-tailed)	0,1936	0,1464	0,3615	0,3926	0,2663
P value summary	ns	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Exact	Exact	Exact	Exact	Exact
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No	No
Number of XY Pairs	11	11	11	11	11

	FD Total (%) vs. Urbano (m ²)	FD Total (%) vs. Floresta (%)	FD Total (%) vs. Floresta (m ²)	FD Total (%) vs. Área de Contribuição (m ²)	FD Total (%) vs. Largura canal (m)
r	0,3744	-0,3519	0,25	0,2871	0,3519
95% confidence interval	-0,3094 to 0,8030	-0,7936 to 0,3327	-0,4284 to 0,7482	-0,3953 to 0,7653	-0,3327 to 0,7936
P (two-tailed)	0,2537	0,2893	0,4595	0,3926	0,2893
P value summary	ns	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Exact	Exact	Exact	Exact	Exact
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No	No
Number of XY Pairs	11	11	11	11	11

APÊNDICE G – RESULTADOS DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS DE CORRELAÇÃO SPEARMAN ENTRE AS FREQUÊNCIAS DE DETECÇÃO E O USO DO SOLO PARA AS AMOSTRAS SUBTERRÂNEAS

	FD Verão (%) vs. Agricultura (%)	FD Verão (%) vs. Agropecuária (%)	FD Verão (%) vs. Agricultura (m ²)	FD Verão (%) vs. Agropecuária (m ²)	FD Verão (%) vs. Urbano (%)
r Spearman	0,4911	0,5763	0,4911	0,5763	-0,55
95% confidence interval	-0,1741 to 0,8486	-0,05648 to 0,8788	-0,1741 to 0,8486	-0,05648 to 0,8788	-0,8697 to 0,09472
P (two-tailed)	0,1279	0,0682	0,1279	0,0682	0,0727
P value summary	ns	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Exact	Exact	Exact	Exact	Exact
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No	No
Number of XY Pairs	11	11	11	11	11

	FD Verão (%) vs. Urbano (m ²)	FD Verão (%) vs. Floresta (%)	FD Verão (%) vs. Floresta (m ²)	FD Verão (%) vs. Profundidade Total (m)
r Spearman	-0,55	-0,461	-0,461	-0,3274
95% confidence interval	-0,8697 to 0,09472	-0,8373 to 0,2116	-0,8373 to 0,2116	
P (two-tailed)	0,0727	0,1539	0,1539	0,4214
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Exact	Exact	Exact	Exact
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	11	11	11	8

	FD Inverno (%) vs. Agricultura (%)	FD Inverno (%) vs. Agropecuária (%)	FD Inverno (%) vs. Agricultura (m ²)	FD Inverno (%) vs. Agropecuária (m ²)	FD Inverno (%) vs. Urbano (%)
r Spearman	-0,4878	-0,4674	-0,4878	-0,4674	0,4285
95% confidence interval	-0,8149 to 0,07516	-0,8059 to 0,1013	-0,8149 to 0,07516	-0,8059 to 0,1013	-0,1492 to 0,7881
P (two-tailed)	0,0788	0,0936	0,0788	0,0936	0,131
P value summary	ns	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Exact	Exact	Exact	Exact	Exact
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No	No
Number of XY Pairs	14	14	14	14	14

	FD Inverno (%) vs. Urbano (m ²)	FD Inverno (%) vs. Floresta (%)	FD Inverno (%) vs. Floresta (m ²)	FD Inverno (%) vs. Profundidade Total (m)
r Spearman	0,454	0,2958	0,2958	-0,2161
95% confidence interval	-0,1182 to 0,7998	-0,2945 to 0,7227	-0,2945 to 0,7227	
P (two-tailed)	0,1041	0,3025	0,3025	0,5693
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Exact	Exact	Exact	Exact
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	14	14	14	9

	FD Total (%) vs. Agricultura (%)	FD Total (%) vs. Agropecuária (%)	FD Total (%) vs. Agricultura (m ²)	FD Total (%) vs. Agropecuária (m ²)	FD Total (%) vs. Urbano (%)
r Spearman	-0,2028	-0,03226	-0,2028	-0,03226	0,08887
95% confidence interval	-0,7255 to 0,4682	-0,6326 to 0,5923	-0,7255 to 0,4682	-0,6326 to 0,5923	-0,5541 to 0,6655
P (two-tailed)	0,5477	0,9289	0,5477	0,9289	0,7727
P value summary	ns	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Exact	Exact	Exact	Exact	Exact
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No	No
Number of XY Pairs	11	11	11	11	11

	FD Total (%) vs. Urbano (m ²)	FD Total (%) vs. Floresta (%)	FD Total (%) vs. Floresta (m ²)	FD Total (%) vs. Profundidade Total (m)
r Spearman	0,08887	-0,04609	-0,04609	-0,4243
95% confidence interval	-0,5541 to 0,6655	-0,6408 to 0,5832	-0,6408 to 0,5832	
P (two-tailed)	0,7727	0,8964	0,8964	0,2894
P value summary	ns	ns	ns	ns
Exact or approximate P value?	Exact	Exact	Exact	Exact
Significant? (alpha = 0.05)	No	No	No	No
Number of XY Pairs	11	11	11	8

APÊNDICE H – RESULTADOS DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS ENTRE AS FREQUÊNCIAS DE DETECÇÃO E OS GRUPOS HIDROQUÍMICOS

Test for normal distribution									
Shapiro-Wilk test									
	FOD Total	FOD Verão	FOD Inverno	FOD Sup	FOD Sub	FOD Sup Verão	Fod Sup Inverno	FOD Sub Verão	FOD Sub Inverno
W	0,8939	0,9526	0,865	0,7161	0,8059	0,7502	0,6899	0,7894	0,8683
P value	0,3772	0,7561	0,2468	0,014	0,0904	0,0299	0,0075	0,0846	0,2596
Passed normality test (alpha=0.05) ?	Yes	Yes	Yes	No	Yes	No	No	Yes	Yes
P value summary	ns	ns	ns	*	ns	*	**	ns	ns
Number of values	5	5	5	5	5	5	5	4	5

ANOVA summary	
F	7,319
P value	0,0007
P value summary	***
Significant diff. among means (P < 0.05)?	Yes
R square	0,571

Tukey's multiple comparisons test	Mean Diff,	95,00% CI of diff,	Significant ?	Summary	Adjusted P Value	
G1 vs. G2	-0,5767	-7,338 to 6,185	No	ns	0,999	A-B
G1 vs. G3	-7,667	-15,95 to 0,6142	No	ns	0,0786	A-C
G1 vs. G4	-9,577	-16,34 to -2,815	Yes	**	0,0031	A-D
G1 vs. G5	-7,667	-14,43 to -0,9053	Yes	*	0,0211	A-E
G2 vs. G3	-7,09	-15,37 to 1,191	No	ns	0,1176	B-C
G2 vs. G4	-9	-15,76 to -2,239	Yes	**	0,0055	B-D
G2 vs. G5	-7,09	-13,85 to -0,3287	Yes	*	0,0368	B-E
G3 vs. G4	-1,91	-10,19 to 6,371	No	ns	0,9578	C-D
G3 vs. G5	0	-8,281 to 8,281	No	ns	>0,9999	C-E
G4 vs. G5	1,91	-4,851 to 8,671	No	ns	0,9157	D-E

Mann Whitney test	
Table Analyzed	Data 1
Column B	G4
vs.	vs,
Column A	G3
P value	0,7
Exact or approximate P value?	Exact
P value summary	ns
Significantly different (P < 0.05)?	No
One- or two-tailed P value?	Two-tailed
Sum of ranks in column A,B	9 , 12
Mann-Whitney U	3
Difference between medians	
Median of column A	34,38, n=3
Median of column B	38,39, n=3
Difference: Actual	4,01
Difference: Hodges-Lehmann	4,01