



INVESTIGAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO IJUÍ

RAFAELA ROBERTA MORELATO^{1,2*}, JÚLIA V.T. FERREIRA³, LAILA S.
CARDOSO⁴, JONAS S. DUGATTO⁵, LIZIARA C. CABRERA^{2,6}

1 Introdução

A água é um elemento de imensa importância na vida humana, pois, além da sobrevivência, é um elemento crucial para o desenvolvimento de diversas atividades como: geração de energia, diluição de efluentes domésticos e industriais, captação de água para potabilização e manutenção do equilíbrio ecológico e ambiental (DOS ANJOS, MORENO e FERNANDES, 2015).

Para o Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB) (2009), os recursos hídricos estão sujeitos a contaminação por diversos fatores antrópicos, com destaque ao uso intenso de fertilizantes e agrotóxicos associados à agricultura. Sendo assim, os agrotóxicos podem chegar até os recursos hídricos por meio do lançamento direto, descarte e lavagem incorreta das embalagens, através da lixiviação, erosão dos solos contaminados ou escoamento superficial. Sua mobilidade depende principalmente das características dos agrotóxicos utilizados, do solo, das condições ambientais e do relevo (SOARES, 2011).

A fração de produção agrícola do Rio Grande do Sul (RS) também é reconhecida historicamente. Neste contexto, faz-se necessário a realização do monitoramento de matrizes como a água superficial para avaliar os possíveis impactos causados pelos agrotóxicos.

2 Objetivos

Verificar a qualidade da água superficial da bacia hidrográfica do Rio Ijuí em 12 pontos de coletas localizados em 7 cidades da região das missões no RS, em dois períodos do ano.

¹ Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária, UFFS, *Campus* Cerro Largo\RS, contato: rafaelarobertamorellato@hotmail.com, bolsista de iniciação científica e tecnológica

² Núcleo de síntese, aplicação e análise de compostos orgânicos e inorgânicos (NUSAACOI) – UFFS

^{3,4} Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária, UFFS, *Campus* Cerro Largo\RS

⁵ Químico, UFFS, *Campus* Cerro Largo\RS

^{2,6} Doutora em Química Analítica, UFFS, *Campus* Cerro Largo\RS, **Orientadora.** Contato* liziara.cabrera@uffs.edu.br

3 Metodologia

O presente estudo buscou determinar a possível presença de 24 agrotóxicos sendo eles: 2,4D, atrazina, azoxistrobina, bentazona, carbofurano, ciproconazol, clomazona, difenoconazol, epoxiconazol, fipronil, imazapique, imazetapir, malationa, metsulfurom-metílico, penoxsulam, piraclostrobina, pirazossulfurom-etil, pirimicarbe, profenofós, propiconazol, simazina, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina na matriz água superficial. Os quais foram escolhidos pela disponibilidade de métodos analíticos, bem como, por serem amplamente utilizados nas culturas predominantes da região sendo, soja, milho e trigo. As coletas foram realizadas no mês de novembro de 2021 na estação primavera e em fevereiro de 2022 na estação verão, na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí em 7 cidades, contabilizando 12 pontos de coleta.

Segundo a (SEMA) Secretária de Meio Ambiente e infraestrutura, (2015) a Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí está localizada na Região Hidrográfica da Bacia do Rio Uruguai, possui área de 10.766 km² e população estimada de 348.203 habitantes, sendo 276.800 habitantes em áreas urbanas e 71.402 habitantes em áreas rurais, contemplando o total de 36 municípios. No entanto, determinou-se como a área de estudo desta pesquisa, 7 municípios com seus respectivos pontos de coleta sendo, Roque Gonzales (P1 e P2), Salvador das Missões (P3), Cerro Largo (P4; P5 e P5.1), Catuípe (P6 e P6.1), Santo Ângelo (P7), Vitória das Missões (P7.1) e Coronel Barros (P8 e P8.1). Para escolha dos pontos de coleta levou-se em conta a existência de população e/ou lavouras ao entorno.

Para coleta de amostras de água superficial primeiramente é necessário ambientalizar o frasco com a amostra utilizando um béquero de 1 litro, após, faz - se a coleta da amostra até o enchimento do frasco âmbar previamente identificado como demonstrado na Figura 1.

Figura 1 – Processo de coleta de amostras de água superficial



Fonte: Elaborado pela Autora (2022).

Do processo de determinação dos agrotóxicos, como se trata de análise de compostos em nível traço, todas as vidrarias utilizadas foram postas de molho por 24 h em Extran® 5%.



O preparo de amostras baseia-se na técnica de Extração em Fase Sólida (SPE), com a determinação das análises por Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas (LC-MS). Utilizou-se 250 mL da amostra filtrada com uma membrana de acetato de celulose de 0,45 µm, para remover qualquer tipo de interferente nas amostras. Após acidificou-se a pH 3 utilizando ácido fosfórico, pois existem compostos que interagem melhor em meio ácido. Em seguida, as amostras foram percoladas por cartuchos de C_{18ec} (500 mg, 3mL, já condicionados com metanol e água ultra pura). A eluição dos analitos se deu com 2 mL de metanol, resultando num fator de pré-concentração de 125 vezes. A separação cromatográfica se deu em coluna analítica Agilent Poroshell EC-18 50 mm x 3 mm, com porosidade de 2,7 µm e a determinação dos agrotóxicos foi realizada por LC-MS.

4 Resultados e Discussão

Como resultados das determinações dos 24 multiresíduos de agrotóxicos em águas superficiais, na primavera foram detectados abaixo do Limite de Quantificação do Método (LQm) o qual é o menor nível alcançado na validação do método, os compostos bentazona, profenofós, simazina, tiametoxam e ciproconazol em todos os pontos de coletas, imazapique em dois pontos (P5 e P5.1), malationa em 5 pontos (P1, P4, P5, P6.1 e P7), metsulfurom – metílico em 07 dos 12 pontos (P2, P3, P4, P5, P6, P6.1, P7.1), trifloxistrobina em dois pontos (P2 e P3).

No verão foram detectados abaixo do LQm, o composto 2,4 D em 05 pontos (P3, P6, P7.1, P8, P8.1). Além desse, foram detectados bentazona, profenofós, simazina e ciproconazol em todos os pontos de coletas. Já o agrotóxico imazetapir foi detectado no ponto P8, malationa foi detectado em 09 locais (P2, P5, P5.1, P6, P6.1, P7, P7.1, P8, P8.1), metsulfurom – metílico em 06 locais (P3, P4, P5, P6, P6.1, P7.1), piraclostrobina em 09 pontos (P1, P2, P5, P6, P6.1, P7, P7.1, P8, P8.1), pirimicarbe em 03 locais (P6.1, P7, P8) e tiametoxam em 06 pontos de coleta (P1, P6, P6.1, P7, P8, P8.1).

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



além de utilizarem a água superficial para irrigação, criação animal, pesca ainda utilizam para geração de energia.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (2006), a detecção dos compostos em alguns casos pode ter sido reduzida, devido o intervalo de tempo entre a aplicação do composto e o período de coleta, o que pode ter permitido a degradação do composto no meio ambiente. Entre os 24 agrotóxicos determinados a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente de Número 357 de 2005 estabelece valores máximos permitidos (VMP) para os agrotóxicos atrazina ($2 \mu\text{g L}^{-1}$), 2,4 D ($4,0 \mu\text{g L}^{-1}$), malationa ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$), e simazina ($2,0 \mu\text{g L}^{-1}$) os quais não foram quantificados acima dos VMP definidos pela resolução. Neste contexto, evidencia-se a importância do estudo de monitoramento para definir se a persistência da detecção dos agrotóxicos identificados neste estudo.

5 Conclusão

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

Dessa forma, pode-se concluir que os pontos de coletas em estudo localizados na bacia hidrográfica do rio Ijuí apresentam boa qualidade, quanto a presença de agrotóxicos, pois, dos 24 determinados obteve-se apenas detecções de agrotóxicos abaixo do LQm. No entanto, sugere-se a continuidade do estudo quanto ao monitoramento dos compostos agrotóxicos em água superficial na bacia hidrográfica do rio Ijuí.

Referências Bibliográficas

CONAMA. Conselho nacional do meio ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: <http://conama.mma.gov.br/>. Acesso em: 10 ago. 2022.

DOS ANJOS Érica Natasha Garcia, MORENO, Diego Aparecido Alves Costa;
FERNANDES, André Luís Valverde. A importância da preservação e conservação das águas



superficiais e subterrâneas: um panorama sobre a escassez da água no Brasil. Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista, v. 11, n. 6, 2015.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. **DOQ-CGCRE-008-Revisão 07**. Rio de Janeiro-RJ, 2020.

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

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

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

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

WEATHER UNDERGROUND. **Dados meteorológicos para o município de Cerro Largo/RS**. 2022. Disponível em: <https://www.wunderground.com/dashboard/pws/IRIOGRAN38/graph/2019-12-31/2019-12-31/monthly>. Acesso em: 14 agos.2022.

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

Nº de Registro no sistema Prisma: PES 2021 – 0461.

Financiamento: UFFS.