

**INVESTIGAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS NA BACIA  
HIDROGRÁFICA DO RIO IJUÍ NA REGIÃO NOROESTE DO RS****Rafaela Roberta Morelato****Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS  
rafaelarobertamorellato@hotmail.com****Endi Adriano Fures****Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS  
endiadrianofures@gmail.com****Laila Sue Barcelos****Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS  
laila.barcelos@estudante.uffs.edu.br****Jonas Simon Dugatto****Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS  
jonas.dugatto@uffs.edu.br****Liziara da Costa Cabrera****Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS  
liziara.cabrera@uffs.edu.br****RESUMO**

O objetivo deste trabalho foi verificar a presença de três agrotóxicos em águas superficiais na bacia hidrográfica do rio Ijuí, na região noroeste do estado do Rio Grande do Sul, região de maior área de consumo de agrotóxicos no estado que é o quarto maior consumidor do Brasil. Foi utilizada a técnica SPE para o preparo das amostras e a determinação por LC-MS. Dos princípios ativos estudados, foi detectada a presença do ciproconazol, porém, abaixo do LOQm, os outros dois agrotóxicos não foram detectados nas amostras estudadas. A presença de agrotóxicos, mesmo que em baixas concentrações na água, é um alerta para a comunidade e órgãos ambientais responsáveis, servindo de indícios para uma potencial contaminação e degradação dos recursos hídricos.

**Palavras-chave:** Agrotóxicos; Água; SPE; Rio Grande do Sul.

**1 INTRODUÇÃO**

Os dados do Censo Agropecuário 2017, divulgado pelo IBGE em 2019, demonstraram que, desde 2006, ano do último censo, aumentou-se 20,4% o número de estabelecimentos que admitiram usar agrotóxicos. Observando-se a série histórica dos estabelecimentos que declararam usar agrotóxicos, é possível conferir a oscilação dos números, em que o registro mais alto foi feito em 1980 e o mais baixo em 2006. Ainda de acordo com o censo de 2017, 15,6% dos produtores que utilizaram agrotóxicos não sabiam ler e escrever e, destes, 89%

declararam não ter recebido qualquer tipo de orientação técnica (IBGE, 2019).

Os agrotóxicos, após aplicação, podem atingir outros compartimentos ambientais, como atmosfera, solo e recursos hídricos. A presença dos mesmos nesses compartimentos depende de diversos mecanismos de retenção, transformação, transporte, forma de manejo, clima e propriedades do solo e dos próprios agrotóxicos (SPADOTTO, 2006). Para Soares (2011), os agrotóxicos também podem chegar até os recursos hídricos por meio do descarte e lavagem incorreta das embalagens.

A bacia hidrográfica do rio Ijuí está localizada na região noroeste do RS. As principais atividades relacionadas ao uso da água na região, estão direcionadas às atividades agrícolas, para a irrigação e ao abastecimento público. As atividades econômicas predominantes se dão através da agricultura, com o cultivo de diversas culturas em lavouras, além da presença de pecuária (SEMA, 2012).

No Brasil, a Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelece as diretrizes para classificação e enquadramento dos corpos hídricos quanto ao seu uso e ocupação, bem como, o valor máximo permitido (VMP) de compostos orgânicos e inorgânicos, e parâmetros físicos, químicos e microbiológicos. Além de ser complementada pela Resolução CONAMA n° 430/2011 a qual estabelece os VMPs de efluentes que podem ser lançados em corpos hídricos superficiais.

Neste escopo, este trabalho tem por objetivo determinar a possível presença de três agrotóxicos em amostras de água superficial na bacia do rio Ijuí, sendo, azoxistrobina, ciproconazol e propiconazol, fungicidas ausentes em legislação, porém frequentemente utilizados na região no desenvolvimento de culturas graneleiras. Ainda, destaca-se que esses compostos, segundo o método de GOSS, apresentam alto potencial de contaminação. Portanto, sendo escolhidos para esse estudo.

Para tanto, foram feitas coletas de água superficial em 6 pontos localizados em 3 cidades contidas na bacia do rio Ijuí (P1 e P2 em Roque Gonzales, P3 e P4 em Salvador das Missões, e, P5 e P5.1 em Cerro Largo) nas estações da primavera e do verão, do ano de 2021. Considerando-se para escolha dos pontos, locais de fácil acesso, em zonas rurais e com a mínima interferência antrópica.

Foram coletados em cada local 1 L de água em frascos âmbaros que foram transferidos sob refrigeração até o laboratório de Química Instrumental da UFFS *Campus* Cerro Largo. Foi utilizado para o preparo de amostra, a extração em fase sólida (SPE – do inglês *Solid Phase Extraction*), na qual foram filtrados e acidificados a pH 3, 250 mL de cada amostra. Após, fora

percolado a amostra no cartucho contendo  $C_{18-ec}$ , previamente condicionados com metanol e água ultrapura, a um fluxo de 10 mL/min. A eluição dos analitos se deu com 2 mL de metanol, resultando em um fator de pré concentração de 125 vezes. Os agrotóxicos estudados foram: azoxistrobina, ciproconazol e propiconazol, sendo os padrões analíticos Sigma Aldrich® com pureza superior a 98%. A determinação dos agrotóxicos foi realizada por meio de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS). O método para o estudo foi validado seguindo as recomendações do Inmetro (2020).

Conforme Cabrera *et al.* (2009), o método de GOSS considera os parâmetros de meia-vida do composto no solo ( $t_{1/2}$  no solo), sua solubilidade em água à 25 °C, a constante de adsorção à matéria orgânica do solo ( $K_{oc}$ ), e avalia o potencial do agrotóxico de ser transportado, dissolvido em água ou associado ao sedimento em suspensão, sendo possível classificar o potencial de contaminação das águas superficiais em alta, baixa e média associado a esse transporte.

## 2 DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS DADOS

Entre os três agrotóxicos monitorados, apenas o ciproconazol foi detectado, abaixo do limite de quantificação do método (LOQm), em todos os pontos de coleta. Os valores do LOQm são de  $0,04\mu\text{g L}^{-1}$  para azoxistrobina ciproconazol, e de  $0,02\mu\text{g L}^{-1}$  para propiconazol. O LOQm indica o menor nível de detecção alcançado na validação do método. Azoxistrobina e propiconazol não foram detectados em nenhuma amostra neste estudo.

A azoxistrobina possui um tempo de meia vida no solo de 78 dias, considerada moderadamente persistente e seu coeficiente de adsorção à matéria orgânica é de  $1590\text{ mL g}^{-1}$ , sendo ligeiramente móvel. A mesma possui solubilidade em água de  $6,7\text{ mg L}^{-1}$ , considerada baixa. O ciproconazol possui um tempo de meia-vida no solo de 142 dias, considerado persistente. Sua solubilidade em água é de  $93\text{ mg L}^{-1}$ , sendo moderada. Já o propiconazol possui um tempo de meia-vida no solo de 71,8 dias, considerado moderadamente persistente. Sua solubilidade em água é de  $150\text{ mg L}^{-1}$ , sendo moderada e seu coeficiente de adsorção à matéria orgânica é de  $1086\text{ mL g}^{-1}$ , sendo ligeiramente móvel (IUPAC, 2022).

Esses agrotóxicos possuem um alto potencial de contaminação das águas superficiais, caracterizando-se com alto potencial de transporte dissolvido em água ou associado ao sedimento sendo avaliados pelo método de GOSS.

A presença do ciproconazol, detectada abaixo do LQOm nas duas estações, pode ser possivelmente explicada pela sua utilização e pelo escoamento superficial ocorrido na região

provocado por precipitações, que durante o mês de coleta, na primavera, foi em torno de 92,97 mm e, no mês de coleta, na estação de verão, em torno de 57,65 mm (WEATHER UNDERGROUND, 2022).

Chiarello *et al.* (2017), relata a detecção e presença de azoxistrobina em estudos realizados em águas superficiais no RS em três pontos da Bacia Hidrográfica Lajeado Tacongava, em concentrações entre 0.1 e 0.2  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O seu uso em diferentes culturas nas atividades agrícolas da região foi uma das possíveis explicações para a sua presença. O ciproconazol foi detectado por Kerkhoff (2020), nas concentrações de 0,086 e 0,043  $\mu\text{g L}^{-1}$ , em dois pontos do rio Ijuí (RS). A sua detecção foi associada com o uso nos plantios de arroz, milho e soja e o escoamento superficial provocado pelas chuvas na estação da coleta. Também foi detectada a presença de propiconazol abaixo do LQOm em diversos pontos, relacionando-se à sua utilização nos cultivares agrícolas da região.

### 3 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados servem de alerta para a comunidade e aos órgãos ambientais responsáveis quanto à degradação dos recursos hídricos, pois mesmo que encontrado em baixas concentrações, os compostos estudados tem potencial alto de contaminação das águas superficiais, representando riscos ambientais para os mesmos.

Deve-se também ser investigada a presença desses compostos em sedimento e material em suspensão, a fim de verificar outros modos que esses compostos podem estar presentes nos compartimentos ambientais.

### AGRADECIMENTOS

Agradecemos a bolsa de IC-UFFS e ao recurso financeiro aprovado no edital Nº121/GR/UFFS/2021.

### REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução N° 357 de 17/03/2005 (Federal) - 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, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução N° 430 de 13/05/2011 (Federal) - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução N° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2011.

Cabrera, L.C. et al. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. Química Nova, v.31, p.1982-1986, 2008.

Chiarello, M. *et al.* Determinação de agrotóxicos na água e sedimentos por HPLC-HRMS e sua relação com o uso e ocupação do solo. Química Nova, v. 40, n. 2, p. 158–165, 2017.

IBGE. Censo Agropecuário 2017: resultados definitivos. Rio de Janeiro: IBGE, 2019. Disponível em: [https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/3096/agro\\_2017\\_resultados\\_definitivos.pdf](https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/3096/agro_2017_resultados_definitivos.pdf). Acesso em: 19 set. 2022.

Inmetro. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos: DOQ-CGCRE-008. Rev. 08. Rio de Janeiro, 2020.

Iupac. International Union of Pure and Applied Chemistry. The PPDB - A to Z List of Active Ingredients, 2022. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>. Acesso em: 19 set. 2022.

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

SEMA. Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura. Departamento de Recursos Hídricos da Secretaria de Estado do Meio Ambiente (DRH/SEMA). Processos de Planejamento dos Usos da Água na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí – Enquadramento. Relatório da Etapa B – REB. Cenários Futuros e Enquadramento. Rio Grande do Sul, 205 p. 2012. Disponível em: [https://drive.google.com/file/d/0Byn\\_B-4Lg7RGZkpCdDhfZEhERm8/view?resourcekey=0-3u-7mx5tYnlLJtb2-wXAFA](https://drive.google.com/file/d/0Byn_B-4Lg7RGZkpCdDhfZEhERm8/view?resourcekey=0-3u-7mx5tYnlLJtb2-wXAFA). Acesso em: 19 set. 2022.

Soares, D. F. et al. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. Eng Sanit Ambient, v. 22 n. 2, p. 277-284, 2017.

SPADOTTO, C.A. Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos. Revista científica eletrônica NPI. Disponível em: < <http://www.fmr.edu.br/npi/003.pdf> >. Acesso em: 19 set. 2022.

WEATHER UNDERGROUND. Dados meteorológicos para o município de Cerro Largo/RS.

2019.

Disponível

em:

<https://www.wunderground.com/dashboard/pws/TRIOGRAN38/graph/2019-12-31/2019-12-31/monthly>. Acesso em: 19 set, 2022.