



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**DISTRIBUIÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES EM AMOSTRAS DE ÁGUA
SUPERFICIAL E SEDIMENTO DE FUNDO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO
RIO DE ONDAS, OESTE DA BAHIA, BRASIL**

ENOC LIMA DO REGO

ORIENTADOR: PROF. DR. JURANDIR RODRIGUES DE SOUZA

COORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ DOMINGOS SANTOS DA SILVA

Brasília, 31 de março de 2022

ENOC LIMA DO REGO

**DISTRIBUIÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES EM AMOSTRAS DE ÁGUA
SUPERFICIAL E SEDIMENTO DE FUNDO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO
RIO DE ONDAS, OESTE DA BAHIA, BRASIL**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília, Área de concentração Química Analítica, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza

Coorientador: Prof. Dr. José Domingos Santos da Silva

Brasília, 31 de março de 2022

“Sentir medo diante de um obstáculo faz parte, mas não deixe que impeça você de prosseguir. Coragem!”

(Autor desconhecido)

Tenho a certeza de que, sem a minha base familiar, este sonho não teria sido realizado. Dedico a finalização de minha pesquisa a toda minha família, especialmente à minha querida esposa Aline e ao meu amado filho Murilo.

Também, em especial, dedico este trabalho aos meus pais e irmãos pela contribuição da formação do meu caráter. Meus agradecimentos não serão suficientes para expressar minha gratidão.

AGRADECIMENTO

Ao Senhor Deus, porque sem ele nada poderia ser realizado na minha vida.

Ao meu orientador, professor Jurandir Rodrigues de Souza, por ter aceitado a proposta de estudo e me orientar, mesmo sem me conhecer; pelo crescimento intelectual, franqueza e ensinamentos. O seu apoio e compreensão no momento mais difícil dessa fase foram fundamentais para a realização deste trabalho e conquista de meus objetivos.

Ao meu coorientador, professor José Domingos S. da Silva (Netto), que me integrou ao grupo de pesquisa “Cangaço” e por todos os ensinamentos para a realização do trabalho, desde o suporte com insumos à realização das análises. Obrigado por tudo!

A UFOB e ao Programa de Pós-Graduação em Química Pura, pelo apoio na coleta das amostras e os espaços físicos para armazenamento e realização das análises das amostras.

Ao programa de Pós-graduação em Química, em especial aos técnicos administrativos, pelas orientações e esclarecimentos nas principais dúvidas (Sandra, Larissa e Luciene), e a todos os professores que fazem parte do programa pelos ensinamentos nas disciplinas.

Ao professor Geraldo R. Boaventura, por sempre estar disposto a me ouvir e me orientar, principalmente no momento mais difícil desta fase.

Ao grupo de pesquisa “Cangaço”, pelo desenvolvimento do trabalho e a todos que fazem parte dele, em especial a Thamilin, Raiane, Carol, Paula e Alexandre, que ajudaram na realização das coletas e validação dos métodos, bem como as conversas amigas e os momentos de descontração.

A todos que fazem parte do Laboratório de Química Analítica e Ambiental da UnB, em especial aos meus colegas, Camila, Joelma e João, que estiveram sempre à disposição para me ajudar, além das conversas amigas e momentos de descontração.

Ao Laboratório de Geoquímica da UnB, pela realização das análises para determinação de metais e íons.

Aos meus colegas, professores Paulo e Uldérico, pelos ensinamentos e contribuições positivas na realização deste trabalho.

A todos da minha família, em especial aos meus pais (Enoc José e Josefa Felix) por sempre me apoiarem e me incentivarem, acreditando sempre na minha vontade de vencer. O incentivo aos estudos me deu a possibilidade de alcançar oportunidades, desenvolvimento pessoal e sucesso socioeconômico. Obrigado por tudo!

À minha esposa, Aline Lima, por estar sempre ao meu lado e me apoiar no enfrentamento de todos os desafios e problemas durante o período de doutorado. Também pelo companheirismo e apoio incondicional na realização das minhas

conquistas. Apoiou-me, ajudou-me e, principalmente, mostrou-me um novo lado da vida. Perdoa-me pela ausência em muitos momentos importantes. A sua paciência foi importante para conquistar mais esta etapa da minha vida.

Ao meu filho Murilo, pelo sorriso e abraço que me faz esquecer de todos os problemas.

Aos meus irmãos, sobrinhos e cunhados, pelo afeto e apoio na realização desta etapa.

A todas as pessoas que conheci em Brasília, em especial à Dona Conceição, ao Sr. Edilson (*in memoriam*) e ao Sr. Nonato, que me apoiaram de alguma forma durante a minha permanência na cidade.

Aos meus amigos Diana, Terezinha, Suzana, Jackeline, José e Damiana, pelas palavras de incentivo e amizade.

A todos amigos, colegas, parceiros e familiares, que acreditaram em mim.

À CAPES, ao CNPq e à Fapesb.

A Região Oeste da Bahia caracteriza-se pela produção de *commodities* agrícolas, com o uso intensivo de fertilizantes e de defensivos agrícolas. A presença destas espécies químicas e de seus resíduos em concentrações elevadas pode promover o aparecimento de efeitos deletérios ao meio ambiente e à saúde humana. Tendo este cenário em vista, o objetivo deste trabalho foi caracterizar a presença de poluentes emergentes (pesticidas, metais e íons) no sistema de água e sedimento de fundo da Bacia Hidrográfica do Rio de Ondas. As amostragens foram feitas em dezoito pontos (P01-P17 e PB) ao longo da bacia, nas estações seca e chuvosa. Neste trabalho, foram desenvolvidas as extrações líquido-líquido e líquido-sólido para a extração de pesticidas em água e em sedimento, respectivamente. A validação dos métodos foi feita por figuras de mérito em calibração univariada, e os resultados se encontram dentro do recomendado pela AOAC. A determinação dos pesticidas organofosforados, carbamatos, piretróides e estrobilurina, nas amostras de sedimento, apresentou concentrações médias que variaram de 0,020 ng g⁻¹ (Carbofurano) a 249,123 ng g⁻¹ (Dimetoato) no período seco e de 0,029 ng g⁻¹ (Carbofurano e sulfotepe) a 533,522 ng g⁻¹ (Dimetoato) no período chuvoso; no método para a determinação de organoclorado em sedimento, as médias variaram de 3,242 (P02) a 12,052 ng g⁻¹ (P17) no período seco e de 0,313 (P14) a 30,861 ng g⁻¹ (P13) no chuvoso. Nas amostras de água, as concentrações totais dos resíduos γ -HCH, Metoxicloro, Dementon-S, Metil Paration, Fenitrontion, Clorpirifós e Azoxistrobina apresentaram diferença significativa com maiores níveis no período chuvoso para OCl. Na avaliação do quociente de risco para a vida aquática, 59% (seco) e 76% (chuvoso) indicaram um cenário crítico para a proteção das espécies, com QR>1. Para o consumo humano, o alto risco foi observado para o Heptacloro nos dois períodos de coleta, e para Azoxistrobina no período chuvoso, que alcançaram níveis que indicam perigo na ingestão de água, principalmente, sem tratamento. No estudo dos parâmetros físico-químicos, metais e íons apresentaram diferença estatística significativa entre os períodos sazonais para Ca²⁺, PO₄²⁻, Al, Cu e Zn, com maiores medianas no período chuvoso; suas concentrações, no entanto, estão dentro do padrão de potabilidade. O estudo demonstrou ser de categórica relevância científica para a região, servindo como alerta e como banco de dados para ações futuras. Além disso, é importante que haja um monitoramento ambiental constante nesta e em outras bacias da região, com a investigação de um

número maior de substâncias, promovendo, a partir daí, ações mitigadoras para que sejam reduzidos os riscos ambientais e humanos.

Palavras e expressões-chave: Pesticidas; Sedimento; Água; Rio de Ondas; Agricultura; CG-MS.

The Western Region of Bahia is known for the production of agricultural commodities, with the intensive use of fertilizers and pesticides. The presence of these chemical species and their residues in high concentrations can promote the emergence of deleterious effects on the environment and human health. With this scenario in mind, this work's objective was to characterize the presence of emerging pollutants (pesticides, metals, and ions) in the water-bottom sediment system of the Rio de Ondas Watershed. Sampling was conducted on eighteen sites (P01-P17 e PB) along the basin in the dry and rainy seasons. In this work, liquid-liquid and liquid-solid extractions were developed for the extraction of pesticides in water and sediment, respectively. The methods' validation was performed by the determination of figures of merit in univariate calibration, and the results fell within the recommended range by AOAC. The determination of analytes organophosphate pesticides, carbamates, pyrethroids, and strobilurin, in sediment samples, showed average concentrations ranging from 0.020 ng g⁻¹ (Carbofuran) to 249.123 ng g⁻¹ (Dimethoate) and from 0.029 ng g⁻¹ (Carbofuran and sulfotepe) to 533.522 ng g⁻¹ (Dimethoate) in the dry and rainy seasons, respectively; in the method for the determination of organochlorine pesticides (OCPs), the averages ranged from 3.242 (P02) to 12.052 ng g⁻¹ (P17) and from 0.313 (P14) to 30.861 ng g⁻¹ (P13) in the dry and rainy seasons, respectively. In the water samples, the total concentrations of γ -HCH, Methoxychlor, Dementon-S, Methyl Parathion, Fenitrothion, Chlorpyrifos, and Azoxystrobin residues showed a significant difference, with higher OCPs levels in the rainy season. The assessment of the risk quotient for aquatic life, 59% (dry) and 76% (rainy), indicated a critical scenario for species protection. Regarding human consumption, elevated levels were observed for Heptachlor in the two sampling periods, and in the rainy season for Azoxystrobin, which reached levels that indicate risk in untreated water ingestion, mainly without treatment. In the study of the physicochemical parameters, metals, and ions, there was a statistically significant difference between seasons for Ca²⁺, PO₄²⁻, Al, Cu, and Zn, with higher medians in the rainy season; their concentrations, however, are within the potability standard. The study proved to be of categorical scientific relevance for the region, serving as an alert and as a database for future actions. In addition, there must be constant environmental monitoring in this and other basins in the region, with the investigation of a greater

number of substances, promoting, from there, mitigating actions to reduce environmental and human risks.

Keywords and key expressions: Pesticides; Sediment; Water; Rio de Ondas; Agriculture; GC-MS.

Sumário

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	XIII
LISTA DE FIGURAS	XV
LISTA DE TABELA	XVII
LISTA DE ANEXOS	XIX
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REFERÊNCIAL TEÓRICO.....	4
3.1 POLUENTES EMERGENTES.....	4
3.1.1 Pesticidas	7
3.1.2 Metais e Espécies Iônicas.....	16
3.2 PARÂMETROS DE QUALIDADE AMBIENTAL RELACIONADOS À CONTAMINAÇÃO POR POLUENTES EMERGENTES	17
3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS USADAS NA ANÁLISE DE ÁGUA E SEDIMENTO	18
3.3.1 Métodos de extração.....	18
3.3.2 Cromatografia.....	20
3.3.3 Espectroscopia.....	26
3.4 QUIMIOMETRIA	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	29
4.1.1 Uso e Ocupação do Solo da BHRO.....	30
4.1.2 Amostragem	31
4.1.3 Coleta e Armazenamento das Amostras	35
4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS	36
4.2.1 Sedimento.....	36
4.2.2 Água	37
4.3 INSTRUMENTAÇÃO	37
4.3.1 Parâmetros físico-químicos	37
4.3.2 Cromatógrafo Iônico.....	37
4.3.3 Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa.....	38
4.3.4 Espectroscopia de Emissão atômica de plasma acoplado indutivamente.....	38
4.4 MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS E METAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA.....	38
4.5 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS	38
4.6 REAGENTES	39
4.7 VALIDAÇÃO E GARANTIA DE QUALIDADE NO DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO	39
4.7.1 Linearidade e função analítica.....	40
4.7.2 Seletividade	40
4.7.3 Limite de detecção e quantificação	42
4.7.4 Repetibilidade e precisão intermediária	43
4.7.5 Exatidão.....	44
4.8 BALANÇO IÔNICO.....	44
4.9 TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICOS.....	45
4.10 AVALIAÇÃO DE RISCO	45
4.10.1 Risco à vida aquática.....	45
4.10.2 Risco ao consumo humano	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47

5.1	DISTRIBUIÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCOLORADO, ORGANOFOSFORADOS, CARBAMATO, TIOCARBONATO, PIRETRÓIDES E ESTROBILURINA EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DE ONDAS POR CG-MS	47
5.2	AVALIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DE ONDAS, EXTREMO OESTE DA BAHIA, BRAZIL87	
5.3	PESTICIDAS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DE ONDAS, EXTREMOS OESTE DA BAHIA, BRASIL: DISTRIBUIÇÃO SAZONAL E AVALIAÇÃO DE RISCO POTENCIAL	93
5.4	ESTUDO ESPAÇO-TEMPORAL DE POLUENTES NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DE ONDAS, OESTE DA BAHIA, BRASIL UTILIZANDO ANÁLISE MULTIVARIADA	126
6.	CONCLUSÕES	135
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACP – Análise de Componentes Principais
AF – Análise Fatorial
AIBA – Associação de Agricultores e Irrigantes da Bahia
Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BHRO – Bacia Hidrográfica do Rio de Ondas
CE – Condutividade Elétrica
CG – Cromatografia Gasosa
CG-MS – Cromatógrafo Gasoso acoplado com Espectrometria de Massas
CL – Cromatografia Líquida
CSF – Cromatografia supercrítica
CCF - Cromatografia de Camada Fina
CEE – Comunidade Econômica Europeia
CI – Cromatografia Iônica
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CV – Coeficiente de Variação
DDD – 4,4'-diclorodifeniltricloroetano
DDE – 4,4'-diclorodifenildicloroetileno
DDT – 4,4'-diclorodifeniltricloroetano
DPR – Desvio Padrão Relativo
ELL – Extração Líquido-Líquido
EPA – Agência de Proteção Ambiental Americana
ESL – Extração Sólido-Líquido
ICP-AES – Espectroscopia de Emissão atômica de plasma acoplado indutivamente.
HCH – Hexaclorociclohexano
HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
LD – Limite de Detecção
LQ – Limite de Quantificação
MS – Ministério da Saúde
ND – Não Detectável
OCls – Organoclorados
OPs – Organofosforados
OMS – Organização Mundial da Saúde

PB – Ponto de Background

POPs – Pesticidas Organoclorados Persistentes

PCH – Pequena Central Hidrelétrica

QR – Quociente de Risco

Sal. – Salinidade

Temp. – Temperatura

TDS – Total de Sólidos Dissolvidos

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais fontes e rotas de inserção dos poluentes emergentes no ambiente e, consequentemente, para o homem. Adaptado de Stuart, <i>et al.</i> , (2012) ⁴⁵	6
Figura 2: Localização dos limites territoriais da BHRO, no extremo oeste da Bahia.	29
Figura 3: Localização dos pontos de coleta na bacia hidrográfica do Rio de Ondas.	32
Figura 4: Mapa com imagem de satélite da BHRO.....	34
Figura 5: Localização dos pontos de coleta distribuídos na bacia hidrográfica do Rio de Ondas.....	50
Figura 6: Separação dos pesticidas do método 2 com a identificação dos t_R (1. Carbofurano; 2. Molinato; 3. Sulfotepe; 4. Dimetoato; 5. Diazinon; 6. Disulfoton; 7. Dementon-S; 8. Methyl Paration; 9. Fenitrothion; 10. Malation; 11. Fenthion; 12. Paration; 13. Clorpirifós; 14. Endosulfan; 15. Etion; 16. Bifentrina; 17 Permetrina 1; 18. Permetrina 2; 19. Azoxistrobina).	54
Figura 7: Localização (P01 a P17, e PB) das amostras de sedimento coletadas ao longo dos rios Ondas, Borá, Pedras e Veredas de Lajes, na bacia hidrográfica do Rio Ondas (BHRO).	78
Figura 8: Cromatograma dos analitos para uma solução de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ do padrão de 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, com a identificação dos tempos de retenção t_R (1. α -HCB; 2. γ -HCB; 3. β -HCB; 4. δ -HCB; 5. Heptacloro; 6. Aldrin; 7. Heptacloro hepóxido; 8. α -Endosulfan I; 9. DDE. 10. Dieldrin; 11. Endrin; 12. β -Endosulfan; 13. DDD; 14. Endrin aldeído; 15. Endosulfan sulfato; 16. DDT; 17. Endrin cetona; 18. Metoxicloro).	81
Figura 9: Mapa de concentração total de pesticidas organoclorados por ponto de amostragem nos períodos seco e chuvoso.	83
Figura 10: Gráfico da concentração média dos pesticidas organoclorados.....	84
Figura 11: Gráfico do somatório dos metabólitos de cada grupo de organoclorados por ponto de amostragem (ΣHCH , ΣCiores , ΣDrinas , $\Sigma\text{Endosulfas}$ e ΣDDTs). (a) Período Seco. (b) Período Chuvoso.	85
Figura 12: Mapas das concentrações do somatório dos grupos de metabólitos nos períodos seco e chuvoso.	87
Figura 13: Gráfico de pesos $\text{PC1} \times \text{PC2}$	91
Figura 14: Localização dos pontos de coleta na bacia hidrográfica do Rio de Ondas. ...	96
Figura 15: Cromatograma dos pesticidas organoclorados em diferentes t_R (1. α -HCB; 2. γ -HCB; 3. β -HCB; 4. δ -HCB; 5. Heptacloro; 6. Aldrin; 7. Heptacloro Epóxido; 8.	

Endosulfan I; 9. DDE, 10. Dieldrin; 11. Endrin; 12. Endosulfan II; 13. DDD; 14. Endrin aldeído; 15. Endosulfan sulfato; 16. DDT; 17. Endrin cetona; 18. Metoxicloro).	102
Figura 16: Separação dos pesticidas do método 2 com a identificação dos t_R (1. Molinato; 2. Sulfotepe; 3. Diazinon; 4. Dissulfoton; 5. Dementon-S; 6. Metil Paration; 7. Fenitrotion; 8. Malation; 9. Fenthion; 10. Paration; 11. Clorpirifós; 12. Etion; 13. Bifentrina; 14 Permetrina 1; 15. Permetrina 2; 16. Azoxistrobina).....	102
Figura 17: Gráfico da soma dos metabólitos de cada grupo de pesticidas organoclorados por ponto de amostragem (ΣHCH , $\Sigma Clores$, $\Sigma Drinas$, $\Sigma Endosulfans$, and $\Sigma DDTs$) no período seco. Obs.: Para uma melhor visualização dos resultados no gráfico o somatório de HCH e Clores foram reduzidos em dez vezes da concentração inicial na amostra do ponto P12.....	109
Figura 18: Gráfico da soma dos metabólitos de cada grupo de pesticidas organoclorados por ponto de amostragem (ΣHCH , $\Sigma Clores$, $\Sigma Drinas$, $\Sigma Endosulfans$, and $\Sigma DDTs$) no período chuvoso. Obs.: Para uma melhor visualização dos resultados no gráfico o somatório de HCH foi reduzido em dez vezes da concentração inicial nas amostras dos pontos P13 e P14.	110
Figura 19: Somatório das concentrações sazonais dos pesticidas organofosforados na BHRO.	113
Figura 20: Correlação entre os resíduos de pesticidas em amostras de água da BHRO.	118
Figura 21: Distribuição do diagrama de ordenação dos pontos amostrais em função dos componentes principais para a BHRO.....	119
Figura 22: Localização dos pontos de coleta na Bacia Hidrográfica do Rio de Ondas.	128
Figura 23: Gráfico de carga de correlação de parâmetros físico-químicos em pontos de amostragem (n=17).....	138
Figura 24: Distribuição do diagrama de ordenação dos pontos amostrais em função dos componentes principais para a bacia hidrográfica do Rio de Ondas.	140

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Grau de persistência e toxicidade de alguns pesticidas (grau 1 menos persistente e grau 5 mais persistente).	8
Tabela 2: Classificação dos pesticidas de acordo com os efeitos à saúde humana.	8
Tabela 3: Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) com indicações de uso como pesticidas e industrial.	10
Tabela 4: Meia-vida para degradação de Carbofurano sob diferentes temperaturas e pH. Adaptado de Remya e Lin (2017) ¹¹⁵	14
Tabela 5: Comparação entre valores máximos de pesticidas em água potável de diferentes normas nacionais e internacionais.	17
Tabela 6: Localização espacial dos pontos de coletas.	33
Tabela 7: Intervalos de tempos para a determinação de pesticidas com os seus respectivos íons principal e precursores pelo método 1.	41
Tabela 8: Intervalos de tempos para a determinação de pesticidas com os seus respectivos íons principal e precursores pelo método 2.	41
Tabela 9: Classificação de avaliação de risco ^{234,235,237}	45
Tabela 10: Íons de identificação dos pesticidas e os seus respectivos tempos de retenção.	52
Tabela 11: Parâmetros de desempenho e reprodutibilidade do método.	55
Tabela 12: Resultados das concentrações (ng g ⁻¹) de pesticidas no período seco.	57
<LQ – Menor que o limite de quantificação; nd – não detectado. Tabela 13: Resultados das concentrações (ng g ⁻¹) de pesticidas no período chuvoso.	57
Tabela 14: Íons de identificação de pesticidas e seus respectivos tempos de retenção..	79
Tabela 15: Parâmetros analíticos de desempenho do método cromatográfico proposto para a determinação de dezoito resíduos de pesticidas organoclorados em sedimentos de fundo da bacia hidrográfica do Rio de Ondas.	78
Tabela 16: Resultados da determinação de dezoito resíduos de pesticidas organoclorados (ng g ⁻¹) em sedimentos de fundo da BHRO durante o período seco. ...	78
Tabela 17: Resultados da determinação de dezoito resíduos de pesticidas organoclorados (ng g ⁻¹) em sedimentos de fundo da BHRO durante o período chuvoso.	80
Tabela 18: Parâmetros de desempenho e reprodutibilidade do método cromatográfico.	100

Tabela 19: Resumo da análise descritiva das concentrações de resíduos de pesticidas (ng L ⁻¹) e teste de comparação dos períodos hidrológicos (<i>p-valor</i>).	104
Tabela 20: Análise descritiva das concentrações do somatório dos grupos OCPs (ng L ⁻¹) e teste de comparação dos períodos hidrológicos.....	110
Tabela 21: Os autovalores e variações dos componentes principais APCs para os locais de monitoramento.	117
Tabela 22: Avaliação de risco para a vida aquática: quociente de risco máximo e mínimo calculado para cada pesticida nos períodos seco e chuvoso.	120
Tabela 23: Avaliação de risco de água potável: quocientes mínimo e máximo calculados para cada pesticida e a soma dos quocientes para os 29 compostos analisados.....	122
Tabela 24: Classificação quantitativa do uso e ocupação do solo da BHRO.....	132
Tabela 25: Sumário das variáveis dos períodos hidrológicos do Rio das Ondas, N = 17.	134
Tabela 26: Os autovalores e variações dos componentes do aplicativo PCA para os locais de monitoramento.....	137

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1: Resultados da determinação de resíduos de agrotóxicos ($\mu\text{g L}^{-1}$) em águas superficiais da bacia hidrográfica do Rio de Ondas durante o período seco.	158
Anexo 2: Resultados da determinação de resíduos de agrotóxicos (ng L^{-1}) em águas superficiais da bacia hidrográfica do Rio de Ondas durante o período chuvoso.....	160
Anexo 3: Balanço iônico para os dados do período seco S1.	162
Anexo 4: Balanço iônico para os dados do período chuvoso C1.	163
Anexo 5: Balanço iônico para os dados do período chuvoso C2.	164
Anexo 6: Balanço iônico para os dados do período seco S2.	165
Anexo 7: Resultados dos parâmetros investigados em cada ponto de coleta, sendo S1 primeira coleta no final da estiagem do ano de 2017; C1 e C2 a primeira e a segunda coleta do período chuvoso; e a S2 no início da seca do ano de 2018. A unidade dos parâmetros Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Al, Cu, Fe, Mn, Zn, Sal e TDS é mg/L . A condutividade elétrica é fornecida em $\mu\text{S/cm}$ e a temperatura em $^\circ\text{C}$	166

1. INTRODUÇÃO

Os poluentes emergentes são compostos, íons ou elementos causadores de poluição, podendo ser distribuídos para o meio ambiente de diversas formas, como efluentes urbanos, industriais e agrícolas^{1,2}. A maioria destes contaminantes não é monitorada, podendo chegar à rede de distribuição de água e, possivelmente, causar efeitos deletérios, como riscos à saúde humana e ao meio ambiente³⁻⁶. Esses são uma nova classe de contaminantes – tema de diversos estudos⁷⁻¹¹ – uma vez que são lançados em baixas concentrações no ambiente, podendo ter como principais fontes primárias produtos de higiene pessoal, farmacêuticos, pesticidas etc.^{9,12-17}. Destes, os pesticidas têm sido uma preocupação no Brasil, que se destaca no cenário mundial com o consumo de 20% de todos os produtos comercializados, saltando de cerca de 170 mil toneladas de pesticidas consumidos em 2000 para 500 mil toneladas em 2014, representando um aumento de 135% em 15 anos¹⁸⁻²⁰.

Os pesticidas são substâncias ou uma mistura de substâncias que possuem natureza química destinada a prevenir, destruir ou repelir, direta ou indiretamente, qualquer forma de patógeno causador de doença para a vida animal ou vegetal, possibilitando a produção de alimentos²¹. O uso inadequado dessas substâncias ao chegar no meio ambiente pode modificar a dinâmica de sobrevivência das populações, tais como fornecimento de alimentos, crescimento e reprodução, alterando as diversas funções das comunidades e ecossistema (cadeia alimentar e fluxo de nutrientes)²².

A região do extremo oeste da Bahia, foco espacial do presente estudo, sofreu, nas últimas décadas, expansão do setor agropecuário, tornando-se destaque no cenário nacional na produção de grãos, como soja, milho e algodão^{23,24}. Tais atividades baseiam-se em um modelo de manejo com o uso intenso de insumos agrícolas (fertilizantes, adubos, corretivos e pesticidas), causando a supressão de extensas áreas de vegetação nativa (cerrado)²⁵. Em 30 anos (entre 1985 e 2015), as atividades agropecuárias tiveram um crescimento 569 %, enquanto que, na vegetação nativa, houve supressão de 57,40 % da sua área total²⁶.

As bacias hidrográficas inseridas nas fronteiras agrícolas do oeste baiano sofrem constantes pressões ao perder parte da sua vegetação nativa e de seus tributários como, por exemplo, a sub-bacia do rio Pedras, maior afluente da Bacia do Rio de Ondas²⁷. O presente estudo realizou a determinação de poluentes emergentes (pesticidas, metais e

íons) presentes em sedimento de fundo e nas águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio de Ondas (BHRO), por meio do desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos.

2. OBJETIVOS

O extremo oeste da Bahia tem se destacado nacionalmente com a produção de *commodities* agrícolas; conseqüentemente, há a necessidade do uso de insumos agrícolas para viabilizar a produção agrícola, utilizados desde a fertilização e correção do solo até o combate/prevenção de pragas. Porém, o uso indiscriminado destes insumos agrícolas, também conhecidos como agroquímicos, podem estar poluindo as águas dos rios localizados na região de estudo, podendo promover alterações nos diferentes ecossistemas ligados à BHRO, além de impactar diretamente na qualidade das suas águas, que são destinadas ao abastecimento público. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo principal caracterizar a presença de poluentes emergentes das classes de pesticidas, metais e íons no sistema água e sedimento de fundo da BHRO.

Nesta perspectiva, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Desenvolver métodos de extração e determinação de pesticidas para análise de amostras de água e sedimento de fundo, com menor geração de resíduos;
- Realizar avaliação espaço-temporal das concentrações de metais (Al, Fe, Mn, Zn e Cu) e íons (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{2-} e SO_4^{2-}) por meio de análise multivariada;
- Estimar a possível influência da sazonalidade sobre a concentração de poluentes emergentes e parâmetros físico-químicos na água e sedimento de fundo da BHRO;
- Empregar os dados a tratamentos quimiométricos para um melhor reconhecimento das variáveis e as suas correlações que possam influenciar na qualidade da água da BHRO;
- Avaliar os riscos potenciais às vidas aquática e humana das concentrações de resíduos de pesticidas nas águas superficiais da BHRO.

3. REFERÊNCIAL TEÓRICO

A água é um recurso natural indispensável para a sobrevivência dos seres vivos. É por meio dela que os seres humanos atendem as suas necessidades pessoais, econômicas (agricultura e industrial) e sociais^{16,17,28}. Porém, o uso inadequado dos recursos hídricos pode levar a alterações em sua qualidade, comprometendo a sobrevivência de diversas espécies em seus ecossistemas e, por consequência, seus usos para os diversos fins^{10,11,29-31}.

Os ecossistemas são receptores de considerável carga de poluentes lançados no ar, no solo ou diretamente nas redes de drenagem, sendo as atividades antrópicas as principais “contribuidoras” ao despejar efluentes urbanos, industriais e agrícolas. Dessa forma, uma série de substâncias orgânicas e inorgânicas é lançada para o ambiente de forma direta ou indireta, provocando sérios problemas à saúde humana. Algumas dessas substâncias são lançadas em baixos níveis de concentração e, em sua maioria, não possuem monitoramento ou qualquer regulação, sendo conhecidos como poluentes emergentes^{32,33}.

3.1 POLUENTES EMERGENTES

Com o avanço no desenvolvimento das análises químicas no final do século XX, por meio de técnicas de separação e identificação de elementos e substâncias em níveis traços, novos “micro-poluentes” foram identificados no meio ambiente, sendo designados como "produtos químicos emergentes de preocupação", "contaminantes de preocupação", "contaminantes de preocupação emergente", "micro-constituintes", "contaminantes não regulamentados", "poluentes orgânicos persistentes", "produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais" ou "contaminantes de interesse ambiental emergente"³. Logo, podemos definir os poluentes emergentes como substâncias potencialmente tóxicas descarregadas no meio ambiente em baixas concentrações, cujos efeitos e cuja presença ainda são poucos conhecidos^{13,32,33}.

Os poluentes emergentes antropogênicos entram no meio ambiente através da variedades de produtos domésticos, industriais e agrícolas, os quais são utilizados pelo homem⁸. Os produtos farmacêuticos ou de cuidados pessoais entram no ciclo hidrológico por meio das descarga dos sistemas de tratamento de água residuais ou sistemas sépticos no local, tendo em vista que a maioria das substâncias desses produtos não é monitorada na realização do tratamento da água^{5,9,34-40}. Os compostos emergentes

presentes em tensoativos industriais, plastificantes ou retardadores de chama são liberados através das descargas industriais⁴¹⁻⁴³. Nas atividades agrícolas os diferentes usos e aplicações de pesticidas promovem, além do controle da praga-alvo, a geração de resíduos perigosos para o solo, ar, água e sedimento⁴¹⁻⁴⁴. Na Figura 1, estão ilustradas as principais rotas e fontes dos poluentes emergentes para o ambiente.

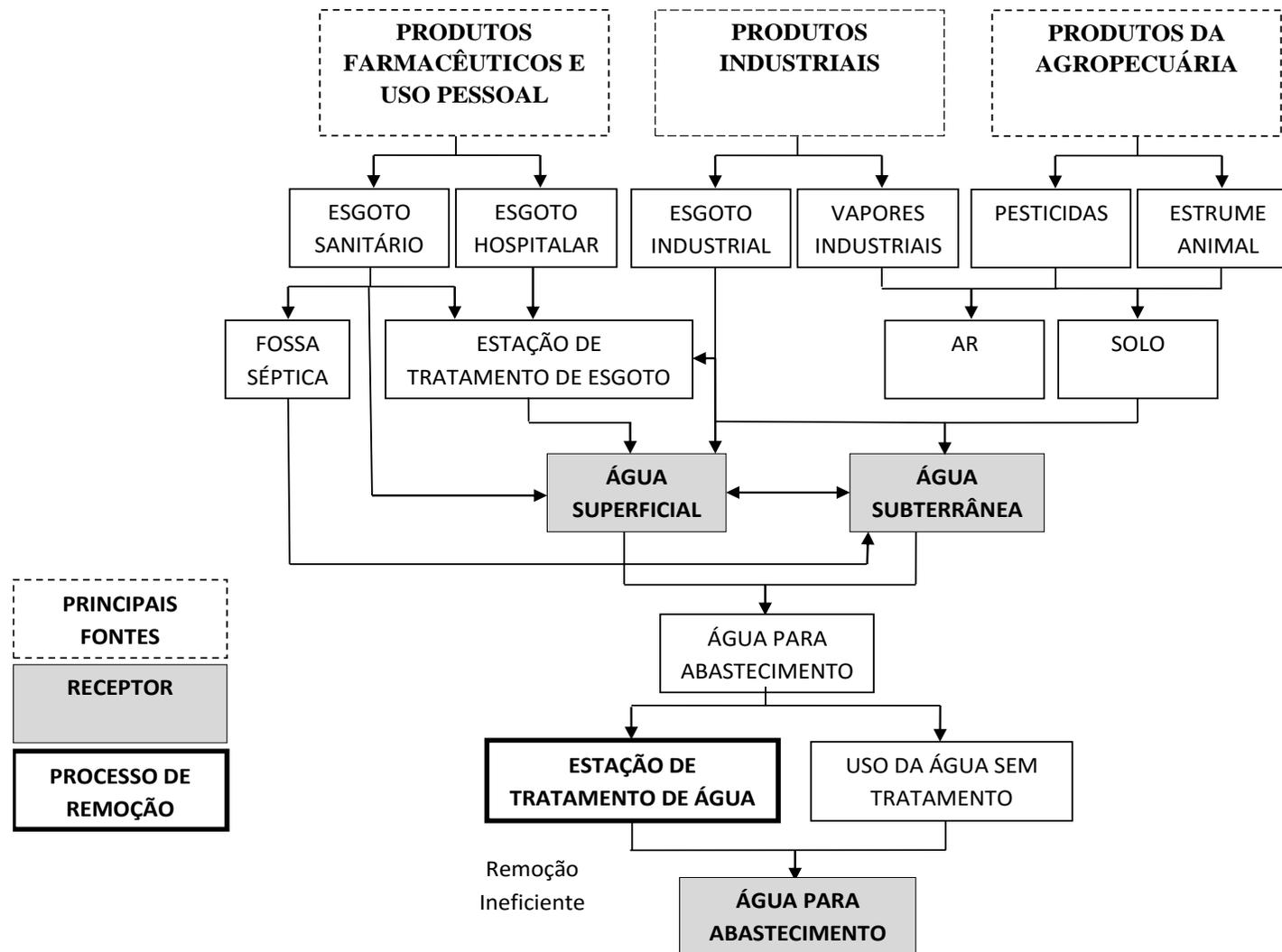


Figura 1: Principais fontes e rotas de inserção dos poluentes emergentes no ambiente e, conseqüentemente, para o homem. Adaptado de Stuart, *et al.*, (2012)⁴⁵

Os poluentes emergentes podem atingir os corpos aquáticos por diferentes meios, de forma difusa e/ou pontual¹⁵. A poluição difusa é produzida durante o escoamento superficial em áreas extensas, dificultando a sua identificação e, conseqüentemente, sua medição e seu controle, caracterizada pelas baixas concentrações dos poluentes⁴⁶⁻⁴⁹. Já a poluição pontual é originária de águas residuais, incluindo efluentes domésticos e industriais, atingido os corpos d'água de forma concentrada no espaço, com localização definida e frequente produção, logo com maiores concentrações dos poluentes emergentes^{46,48,50}.

Os poluentes emergentes, como os pesticidas, por exemplo, quando disseminados para o meio ambiente, provocam conseqüências graves para a fauna, flora e para o ser humano. Desta forma, estudos relacionados à presença de resíduos de pesticidas em diversas matrizes ambientais têm sido tema de trabalho de pesquisadores em todo o mundo⁵¹⁻⁵⁷. A motivação está relacionada ao alto nível de toxicidade, resistência à degradação de algumas classes, supressão da vegetação nativa em áreas de bacia hidrográfica e fiscalização ineficiente ou inexistente em áreas rurais.

3.1.1 Pesticidas

Os pesticidas são substâncias químicas ou biológicas utilizadas para eliminar ou controlar pragas, sendo divididos em três classes principais, de acordo com as pragas que eles atacam: inseticidas, fungicidas e herbicidas^{58,59}. Além destes, há, também, os acaricidas, bactericidas, nematicidas, rodenticidas e moluscicidas. Eles também podem ser classificados em orgânicos de síntese (carbamatos, clorados, fosforados e clorofosforados), inorgânicos (à base de arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco) e botânicos (à base de nicotina, piretrina, sabadina e retenona)⁵⁹⁻⁶⁴.

Alguns destes produtos são derivados de plantas ou minerais inorgânicos com ocorrência natural, mas a maioria é sintetizada pelo homem. O uso de pesticidas sintéticos teve início na década de 1930 com a demonstração de propriedades inseticidas de alguns tiocinatos de alquilo e fungicidas de ditiocarbamatos. Porém, a indústria de pesticidas ocorreu com a introdução de Diclorodifeniltricloroetano (DDT), patenteado em 1942 e o herbicida 2,4-D introduzido no mercado em 1944, devido à compreensão do seu uso¹².

A compreensão do uso dos pesticidas foi expandida e, posteriormente, novas substâncias químicas foram introduzidas não apenas para destruir espécies, mas para regular a vida dos organismos, como crescimento de plantas (estimuladores e inibidores) e comportamento animal (atrativos, repelentes e esterilizadores)⁶⁵. No entanto, a aplicação

destas substâncias possui uma eficiência em torno de 0,1 %, e 99,9 % da fração escapa para o meio ambiente, sendo motivo de preocupação sobre os riscos ambientais associados à sua exposição sobre alimentos e sobre a água potável⁶⁶.

A exposição aos pesticidas no agroecossistema pode causar toxicidade aguda, matando instantaneamente ou provocando efeitos tóxicos sub-letais indiretos⁶⁷. Na Tabela 1, é apresentado o grau (escala de 1 a 5) de persistência de alguns pesticidas no meio ambiente e toxicidade nos principais grupos de animais atingidos pela contaminação ambiental, exceto a espécie humana.

Tabela 1: Grau de persistência e toxicidade de alguns pesticidas (grau 1 menos persistente e grau 5 mais persistente).

Pesticidas	Toxicidade				Persistência no meio ambiente
	Mamíferos	Peixes	Aves	Insetos	
Permethrin (piretróide)	2	4	2	5	2
DDT (organoclorado)	3	4	2	2	5
Malation (organofosforado)	2	2	1	4	1
Carbaril (carbamato)	2	1	1	4	1
Bacillus thuringensis (microbial)	1	1	1	1	1

Fonte: Organização Mundial da Saúde (OMS) (1990)⁶⁸.

Os pesticidas foram classificados, principalmente, quanto a três aspectos: quanto à sua especificidade em relação aos tipos de pragas ou doenças, quanto à toxicidade das substâncias e quanto ao grupo químico ao qual pertencem⁶⁹. A classificação adotada no Brasil é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação dos pesticidas de acordo com os efeitos à saúde humana.

Classe Toxicológica	Toxicidade	Faixa Colorida
I	Extremamente Tóxico	Vermelha
II	Altamente Tóxico	Vermelha
II	Moderadamente Tóxico	Amarela
IV	Pouco Tóxico	Azul
V	Improvável de causar dano agudo	Azul

Fonte: Anvisa, 2019⁷⁰.

Estudos realizados em matrizes ambientais (água, solo e sedimento) com pesticidas têm mostrado que as concentrações têm aumentado consideravelmente nas últimas 5 (cinco)

décadas, evidenciando potenciais riscos para exposição humana, apesar de vários fatores naturais influenciarem na sua degradação⁷¹⁻⁷⁴.

Em condições ambientais, os pesticidas podem ser degradados por influência de fatores físicos, químicos e biológicos, sendo volatilizados, adsorvidos por colóides do solo e transportados por meio da lixiviação aérea e por escoamento superficial, podendo, também, ser depositados. Os principais depósitos dos pesticidas serão o solo e o sedimento, onde a sua mobilidade e persistência irão depender das características físico-químicas do local depositado, como matéria orgânica, minerais, pH e temperatura⁴⁸. Porém, uma parcela será lixiviada pelas chuvas, podendo chegar às redes de drenagem.

A lixiviação dos pesticidas do solo de áreas agrícolas é o principal responsável pela contaminação das águas subterrâneas; o sedimento depositado no fundo dos rios é carregado pelo escoamento superficial, desempenhando um papel importante sobre o destino dos pesticidas nos sistemas aquático⁴⁸.

Nos sistemas aquáticos, o sedimento será um potencial acumulador do poluente, desempenhando uma importante função na caracterização dos rios e lagos. A qualidade da água será afetada pela qualidade do sedimento pelo processo de equilíbrio estabelecido pelos dois, sendo disponibilizado para a coluna d'água devido a mudanças em parâmetros como pH, potencial redox ou ação de microrganismos⁷⁵. Desta forma, o estudo do sedimento pode ser uma importante fonte de informações sobre a origem dos pesticidas, mesmo que o uso tenha sido proibido.

Estudos mostram que pesticidas organoclorados proibidos para fins agrícolas em 1985 no Brasil e com restrições para outras finalidades como, por exemplo, DDT e Hexaclorociclohexano (HCH) ainda são encontrados em diversas matrizes, devido à sua alta persistência no ambiente e por serem bioacumulativos no tecido adiposo de muitos organismos vivos⁷⁶⁻⁷⁷. Além disso, as concentrações de pesticidas relacionados às áreas agrícolas poderão variar de acordo com a cultura e condições climáticas da região.

Wang *et al.*, (2018)⁷⁸ determinaram pesticidas organoclorados em águas do rio Songhua, sendo avaliada a sazonalidade (período seco e chuvoso) das concentrações dos compostos em áreas agrícolas, urbanas e industrial. Os resultados mostraram que, nas áreas agrícolas, as concentrações de Lidano foram significativamente maiores que em áreas urbanas e industriais no período chuvoso, enquanto que as concentrações de HCH foram mais elevadas no período da seca, não havendo diferença entre as áreas. As cabeceiras dos rios também têm sido alvo de contaminação por pesticidas, devido, principalmente, ao

desmatamento e acúmulo de embalagens com resíduos⁷⁹. O uso inadequado dos pesticidas e a falta de fiscalização contribuem para a presença destes compostos nos sistemas ambientais, sendo necessária a realização de estudos sobre o tema em áreas rurais, uma vez que o uso dessas substâncias são importantes, viabilizando a produção de alimentos.

Desta forma, as diversas classes de pesticidas, como organoclorados, organofosforados, piretróides, carbamatos, tiocarbamatos e estrobilurina, quando monitorados no ambiente, possibilitam um melhor procedimento de avaliação da sua contaminação, gerando informações que subsidiem ações para minimizar a poluição ambiental⁸⁰.

3.1.1.1 Organoclorados (OCIs)

Os organoclorados são um grupo de compostos orgânicos clorados utilizados em todo o mundo com atividade inseticidas, herbicidas, fungicidas e termiticidas para fins agrícolas e domésticos, sendo resistentes à degradação e persistentes no meio ambiente e em organismos vivos, a exemplo do DDE (4,4'-diclorodifenildicloroetileno), metabólito do DDT, que tem estimativa média de 20 anos no solo^{81,82-83}. Os seus efeitos, na exposição humana, irão atingir o sistema nervoso, levando a convulsões, paralisia e, conseqüentemente, à morte⁶⁶.

Na Convenção de Estocolmo, 2001, foram listados os seguintes compostos orgânicos persistentes: aldrin, clordanos, dieldrin, endrin, Heptacloro, Heptacloro epóxido, HCHs, mirex, DDTs e toxafeno, sendo que muitos foram banidos ou tiveram seus usos reduzidos pela convenção nos países industrializados; no entanto, ainda são utilizados para combater malária na África e na Ásia⁸². A proibição ou restrição foram criadas devido à persistência destes compostos no ambiente, pois entram no organismo humano através dos alimentos, água e ar, por exemplo, tornando-se uma ameaça para a saúde pública⁸⁴. Na Tabela 3, estão apresentadas as substâncias que foram eliminadas ou tiveram o seu uso restrito; desta lista, os pesticidas representam 60,9 %⁸⁵.

Tabela 3: Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) com indicações de uso como pesticidas e industrial.

USO	INDICAÇÃO	POPs
Pesticidas	Eliminados	Aldrin, Dieldrin, Endrin, Clordano, Clordecone, Heptacloro, Hexaclorobenzeno, α -HCH, Beta β -HCH, Lindano, Mirex (dodecacloro), Pentaclorobenzeno, Endossulfam e Toxafeno.
	Usos restritos	DDT
Industrial	Eliminados	Bifenilas Policloradas, Hexabromobifenil, Éter Hexabromodifenílico e Éter Heptabromodifenílico (C OctaBDE), Hexaclorobenzeno, Éter Tetrabromodifenílico e Éter Pentabromodifenílico, Hexabromociclododecano
	Usos restritos	Ácido Perfluoroctano Sulfônico, seus sais e Fluoreto de Perfluoroctano Sulfonila.

Produzidos não intencionalmente	Dibenzo-p-Dioxinas Policloradas e Dibenzofuranos, o HCH, as Bifenilas Policloradas e o Pentaclorobenzeno
---------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fonte: BRASIL (2012)⁸⁵

O DDT é o pesticida mais famoso na classe dos organoclorados, substância sintetizada em 1874 por Zeidler. Apenas em 1939, por Paul Müller, foi descoberta sua ação inseticida de contato, passando a ser largamente utilizado a partir dessa época, apresentando ação residual, sendo potencialmente nocivo à saúde⁸⁶. Devido à sua lenta degradação no ambiente e à facilidade de se ligar com as moléculas de lipídeos, os mesmos passam a se acumular no organismo, ocorrendo o processo de bioacumulação, sendo que a concentração do produto aumenta nos diferentes níveis tróficos⁸⁷.

No período da II Guerra Mundial, o DDT foi usado com a finalidade de “prevenção”, quando os soldados das tropas eram infestados por piolhos e microrganismos causadores de doenças infecciosas (tifo – gênero *Rickettsia*)⁸⁸. A partir de 1945, a produção desse composto foi intensificada e seu uso disseminado para áreas de produção agrícola como pesticida por um período de aproximadamente 30 anos⁸⁹.

Com a incidência de doenças tropicais, incluindo o Brasil nesse panorama, as substâncias organocloradas eram pulverizadas sobre as pessoas, animais, árvores e em toda área urbana para controle da malária e da leishmaniose^{87,90}. Um dos livros mais famosos relacionados ao uso indiscriminado de substâncias químicas é a obra “*Primavera Silenciosa*” de Rachel Carson; a autora “denuncia” que o DDT poderia estar reduzindo significativamente a população de aves, sendo o primeiro protesto ambiental e de saúde pública contra o uso do DDT⁹⁰.

Os Estados Unidos da América foram os maiores produtores do DDT, exportando para áreas agrícolas; sua produção, em 1963, chegou a 81.154 toneladas. Com o suporte de estudos ambientais realizados, a Suécia, em 1970, banuiu a produção e o uso do DDT e outras substâncias organocloradas devido aos graves problemas ocasionados⁹¹.

Os pesticidas organoclorados foram proibidos em diversos países do mundo, devido aos prejuízos causados à saúde humana, animais e ao meio ambiente. Todavia, em casos de emergência, estes poderiam ser utilizados de forma controlada pelo órgãos oficiais de saúde para o controle de edemias⁸⁷.

Apenas em 1971, no Brasil, foram criadas as primeiras medidas que proibiam a fabricação e o comércio de DDT para suprimir a infestação de ectoparasitas em animais domésticos pela Portaria nº 356/71 e com a Portaria 357/71⁹¹. Os inseticidas do grupo organoclorados foram totalmente proibidos como forma de controle de pragas em pastagens,

devido a diversos fatores, tais como: presença de resíduos em carne e leite; acumulação no produto mesmo após procedimentos diversos e repetidos; exportação de produtos contaminados resultando em prejuízos econômicos⁹¹.

No Brasil, a Portaria Nº 329 de 02 de setembro de 1985 proibiu o uso de substâncias organocloradas em todo o território nacional, porém ainda poderiam ser utilizadas em determinadas situações sanitárias de saúde pública ou na agricultura, em situações de emergência⁹². Em 1989, foi publicada a Lei Nº 7.802, que, entre outras disposições, proíbe o registro de produtos com características teratogênicas, carcinogênicas ou mutagênicas, que provoquem distúrbios hormonais e danos ao aparelho reprodutor, para os quais não há antídoto ou tratamento eficaz⁹³. Todavia, substâncias como endosulfan foram totalmente banidas apenas em julho de 2013⁹⁴.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa)⁹⁵, o DDT teve seu uso vedado no Brasil em três fases distintas. Inicialmente, a substância foi banida das lavouras brasileiras, seguido pela proibição do Ministério da Saúde para qualquer uso, e, após, foi vedada a sua utilização com qualquer finalidade. Porém, em 1995, a OMS declarou que o uso do DDT seria permitido apenas para controle de vetores de doenças transmitidas por artrópodes, seguindo as condições determinadas⁹¹.

Apesar da proibição ou restrição mundial do uso de substâncias organocloradas, há uma preocupação em todo mundo sobre a poluição ambiental e dos alimentos, levando pesquisadores a investigar a sua distribuição e concentrações em diversas matrizes. A pesquisa realizada por Nuapia *et al.* (2016)⁹⁶ mostrou que resíduos de pesticidas organoclorados (α -BHC, β -BHC, γ -BHC, Heptacloro, Heptacloro Epóxido, Aldrin, Endrin, Dieldrin, DDT, DDD e DDE (4,4'-diclorodifeniltricloroetano)) estão presentes em várias amostras de alimento gerado por atividades agrícolas anteriores ou recentes; o DDT, DDD e DDE foram encontrados em todas as matrizes. O DDE e DDD são metabólitos de DDT formados a partir da degradação aeróbica e anaeróbica, respectivamente. A proporção de DDT com os seus metabólitos possibilita a identificação de fonte de contaminação. Quando a proporção de DDT/DDE for superior a 1, isso indica recente uso de compostos de DDT, enquanto DDT/DDE <1 indica que não houve nenhuma aplicação fresca de DDT^{96,97}.

Em estudos realizados em peixes em regiões orientais da África do Sul, foram encontrados, nos tecidos dos animais, hexaclorociclohexanos, DDTs, aldrin, endosulfan, Heptacloro, Heptacloro epóxido e dieldrin, sendo os três últimos detectados com concentrações superiores aos limites máximos seguros para alimentos, estabelecidos pela

Comissão Européia. Estes resultados mostram potencial risco à saúde alimentar, consequência da capacidade bioacumulativa destes compostos, generalizada pela contaminação aquática⁹⁸.

As fontes da maioria destes pesticidas estão relacionadas ao setor agrícola, podendo ser distribuído para vários locais por meio do transporte atmosférico; provavelmente, estão em uso ou de volatilização de estoque, já que são classificados como poluentes transfronteiriços e submetidos a transporte de longo alcance de origem para regiões remotas⁹⁷. Esta capacidade de ser transportável para longa distâncias pode provocar a contaminação ambiental em diferentes partes do mundo, aumentando a vulnerabilidade de diversas espécies em todo o planeta.

A contaminação humana pode ocorrer através das vias digestiva, cutânea e respiratória, sendo que a exposição dérmica pode variar na sua absorção. Os hexaclorocicloexanos, incluindo o Lindano, e ciclodienos, como Aldrin, Dieldrin, Endrin e Endossulfan, são eficientemente absorvidos quando em contato com a pele⁹⁹. Pela via respiratória, a absorção destes pesticidas pode ocorrer através de partículas de poeira contaminada com pesticidas, que são ressuspensas para a atmosfera. Contudo, a maior absorção destes pesticidas ocorre através da alimentação e do consumo da água contaminada¹⁰⁰⁻¹⁰³. Neste sentido, mostra-se importante a investigação da presença de pesticidas organoclorados em amostras ambientais.

3.1.1.2 Organofosforados

Os organofosforados (OPs) são compostos orgânicos de fósforo, geralmente ésteres, amidas ou derivados de tiol de ácido fosfórico, fazendo parte da classe dos inseticidas¹⁴. O pirofosfato de tetraetilo foi sintetizado, pela primeira vez, em 1854 por Philippe de Clermont, mas ainda se conhecia pouco sobre a química e a toxicidade do composto. Posteriormente, o programa de desenvolvimento de inseticidas alemão investigou estes compostos, sendo utilizados, posteriormente, no governo de Hitler, durante a segunda guerra mundial¹⁰⁴. Neste mesmo período, pesquisas em Cambridge estavam sendo realizadas a fim de desenvolver compostos com maior especificidade, aumentando a sua toxicidade para os insetos, minimizando os seus efeitos nos seres humano¹⁰⁴.

Os OPs, até o século 21, estavam entre os inseticidas mais utilizados. Trinta e seis deles, atualmente, são registrados para uso nos Estados Unidos, mas podem causar toxicidade aguda e subaguda, sendo utilizados em casas, jardins, práticas veterinárias e, principalmente, na agricultura^{104,105}. As substâncias organofosforadas atuam como bloqueadores de sinapse,

diminuindo a mobilidade, causando paralisia e morte⁶⁶. Nos mamíferos, OPs podem causar o lacrimejamento, salivação aumentada, exoftalmia, diarreia, tremores, dispnéia, fasciculação muscular, ataxia, prostração e distúrbios cardiorrespiratórios¹⁰⁶. Estes últimos são decorrentes de bronco constrição, provocando as secreções brônquicas e bradicardia, assim como depressão no sistema nervoso central, podendo provocar a morbidade e mortalidade por tais produtos¹⁰⁷.

Os OPs são os mais tóxicos das classes dos pesticidas agudos, porém degradam rapidamente e não se acumulam nos tecidos adposos¹⁰⁸. No final da década de 90 e no início do século XXI, vários OPs foram banidos para uso, incluindo o Paration e o clorpirifós, que já não estão registrados para uso doméstico¹⁰⁵.

3.1.1.3 Carbamatos e tiocarbamatos

Os carbamatos são compostos anticolinesterásicos utilizados como inseticidas fungicidas e parasiticidas na agricultura, sendo o Carbofurano o mais conhecido¹⁰⁹. O Carbofurano pode ser usado em uma variedade de culturas, tais como milho, soja, algodão, arroz, banana e café, para controlar os insetos que vivem no solo e na alimentação da folhas¹¹⁰⁻¹¹³. Ele age inibindo, reversivelmente, as colinesterases plasmática, eritrocitária e do sistema nervoso central (SNC)¹¹⁴.

A persistência do Carbofurano pode variar de 3 a mais de 50 semanas, a depender do pH do solo. O estudo realizado por Remya e Lin (2017)¹¹⁵ mostrou que a degradação do Carbofurano foi mais rápida em solo alcalino do que em solos ácidos ou neutros como apresentado na Tabela 4, indicando também que aumenta com o aumento da temperatura.

Tabela 4: Meia-vida para degradação de Carbofurano sob diferentes temperaturas e pH. Adaptado de Remya e Lin (2017)¹¹⁵.

Temperatura (°C)	pH	$t_{1/2}$
30	6	11,6 h
50	6	3,9 h
80	6	0,2 h
80	8	1,54 min
80	10	0,186 min

No trabalho realizado por Sahoo *et al.*, (1990)¹¹⁶, foi avaliada a persistência do Carbofurano nos solos nas temperaturas de 25 e 35 °C. Os estudos mostraram que o

Carbofurano desapareceu mais rapidamente na temperatura de 35°C, com taxas de 20% do nível original após 6 dias, e 25% após 30 dias a 25°C.

O Carbofurano também é facilmente lavado do solo e das folhas, podendo entrar em contato com os ecossistemas de água doce por meio da lixiviação e do escoamento superficial, apresentando riscos potenciais para a fauna e a flora¹¹⁷. Ele é altamente tóxico para peixes, pássaros e humanos, com taxas máximas diárias de ingestão de 2,0 mg kg⁻¹¹¹⁸.

O ingrediente ativo do Carbofurano foi proibido no Brasil a partir de 19 de abril de 2018 em decorrência de reavaliação toxicológica realizada pela Anvisa, sendo tomadas medidas transitórias de descontinuação de seu uso nas culturas de banana, café e cana-de-açúcar¹¹⁹.

Os tiocarbamatos são um subgrupo dos pesticidas carbamatos, agindo como bloqueadores dos receptores nicotínicos da acetilcolina, ou seja, antagonistas da acetilcolina, impedindo a transmissão do impulso nervoso na sinapse, levando o inseto a uma rápida paralisia¹²⁰. Esses são classificados como ligeiramente tóxico (classe III) e de ligeira persistência no ambiente^{108,119}. O seu emprego está relacionado à aplicação pré-emergencial de plantas infestantes na cultura do arroz¹¹⁹.

3.1.1.4 Piretróides

Os piretróides são inseticidas utilizados tanto na agricultura quanto como domissanitários e industriais. Eles apresentam amplo espectro de atividade, ação rápida, eficiência em baixa dose, baixo poder residual no ambiente, possuindo toxicidade relativamente baixa quando comparado com outros pesticidas¹²³. Porém, a utilização inadequada pode exercer, nos vertebrados, efeitos neurotóxicos e cardiotoxicos¹²⁴. Em ambientes aquáticos, em concentrações acima do nível normal, ocorrem alterações endógenas, como difusão hepática, alterações comportamentais, alterações hematológicas e danos na fase reprodutiva dos peixes¹²⁵.

Em ratos, os piretróides do tipo I agem, principalmente, nos nervos periféricos, provocando tremores em todo o corpo, comportamento agressivo, aumento a sensibilidade dos estímulos externos, hiperexcitabilidade, ataxia e convulsões. Já os piretróides do tipo II irão agir preferencialmente no sistema nervoso central, causando hipersensibilidade, salivação abundante, agitação das patas anteriores, movimentos de escavar e tremores periódicos¹²⁴.

3.1.1.5 Estrobilurina

Os pesticidas Estrobilurina, de *strobilurus*, do inglês *strobilurin*, são antibióticos naturais sintetizados pelos gêneros de *Basidiomicetos Strobilurus*, *Mycena* e *Oudemansiella*, ou seja, derivados de fungo, que crescem em madeira em decomposição, com atividade fungicida¹²⁶. Os principais ingredientes ativos são azoxistrobina, fluoxastrobina, metil-cresoxima, piraclostrobina, trifloxistrobina e fenamidona¹²⁷.

A aprovação para a utilização dos pesticidas estrobilurinas aconteceu apenas nos últimos 25 anos, isso devido à publicação médica de um diagnóstico de autismo que ocorreu a mais de meio século. Estudos realizados mostraram que os fungicidas produziam assinaturas semelhantes ao autismo e ao Alzheimer nas formas como os genes são expressos nos neurônios dos ratos, diminuindo a atividade dos genes envolvidos na transmissão sináptica, mecanismo pelo qual os neurônios "conversam" um com o outro, enquanto que a atividade de outros genes ligados à inflamação no sistema nervoso aumentava¹²⁸. Porém, os estudos ainda não confirmaram que tais produtos químicos contribuíram para essas mudanças, sendo aplicados em quantidades crescentes para proteger culturas como repolhos, feijão, espinafre, alface, couve, tomate, maçã, pera e uva^{126,128}.

Em estudos realizados com feijão, a estrobilurina melhorou o rendimento dos grãos, com melhores resultados para número de vagens/planta, taxas de crescimento absoluto e taxa de aumento da área foliar¹²⁹. Porém, concentrações frequentes de azostrobinas foram encontrados em sistema estuário do rio montego, na costa central de Portugal, em amostras de água, sedimento, macroalgas, plantas aquáticas e bivalves¹³⁰. O azostrobinas são bioacumulativos nos tecidos gordurosos, como nas bivalves, espécie comestível e de interesse econômico, trazendo, assim, riscos para a exposição humana¹³¹.

3.1.2 Metais e Espécies Iônicas

Em ambientes aquáticos, os metais e íons podem ser encontrados de forma natural ou antrópica^{1,132-134}. Em concentrações naturais, a sua origem está relacionada com a dissolução de rochas ou erosão do solo com alto teor de minerais. Já as concentrações de origem antrópica podem ter diversas relações, como o despejo de efluentes domésticos, industriais, atividades mineradoras, poluição atmosférica e atividades agrícolas^{1,134,135}.

Em ambientes aquáticos, o estudo de alguns parâmetros indicadores de qualidade da água como, por exemplo, temperatura, acidez (pH), alcalinidade, dureza, cloretos, ferro,

manganês, nitrogênio, fósforo, fluoretos e os componentes orgânicos e inorgânicos permitem caracterizar a qualidade da água, bem como avaliar as principais fontes geradoras^{46,136}.

Os parâmetros magnésio, ferro, alumínio, sílica e potássio, por exemplo, podem indicar processos erosivos, pois podem estar presentes nos minerais do solo. Já o nitrato, fósforo e potássio têm forte relação com a utilização de fertilizantes em áreas rurais, assim como o sódio, cálcio e magnésio, podendo os dois últimos estarem associados aos resíduos da construção civil. O nitrogênio, por sua vez, pode ter origem tanto natural como antrópica, sendo que, na forma de nitrato, está mais associado ao emprego de fertilizantes na agricultura, e, na forma de amônia, associado à contaminação com esgoto e resíduos sólidos domésticos¹³⁷.

3.2 PARÂMETROS DE QUALIDADE AMBIENTAL RELACIONADOS À CONTAMINAÇÃO POR POLUENTES EMERGENTES

Os poluentes emergentes podem chegar ao ambiente aquático por diferentes rotas como apresentado na Figura 1, afetando a fauna e a flora; também a exposição humana a essas substâncias pode trazer sérios danos à saúde¹³⁸. A concentração dessas substâncias pode estar associado a uma série de variáveis ambientais, tais como pH, temperatura e umidade, que ajudam a compreender a forma contaminante, seu movimento através do meio ambiente e sua absorção final pelos organismos¹³⁹. Desta forma, é de grande relevância o monitoramento dos corpos hídricos, estabelecendo padrões de qualidade para o consumo de água potável. Na Tabela 5, estão expostos valores máximos permitidos dos pesticidas em estudo para água potável no Brasil e em outros países.

Tabela 5: Comparação entre valores máximos de pesticidas em água potável de diferentes normas nacionais e internacionais.

Pesticidas	Portaria MS nº 518/2004 ¹⁴⁰ , nº 2.914/2011 ¹⁴¹ e nº 28/2017 ^{142 (1)} Portaria MS nº 888/2021 ¹⁴³	Guias OMS ¹⁴⁴ (1)	EPA ¹⁴⁵⁽¹⁾	Canadá ¹⁴ 6 (1)	CCE ¹⁴⁷
	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹
Carbofurano	7	7		90	0,1
Molinato	6	6			0,1
Dimetoato	1,2	6		20	0,1
Diazinon				20	0,1
Metil Paration		9			0,1
Fenitrothion		8			0,1
Malation	60	90		190	0,1
Paration		10			0,1

Clorpirifós	30	30		90	0,1
Endosulfan	20	20			0,1
Permethrin	20	300*			0,1
γ-HCH	2	0,05	1		0,1
HCH	1				0,1
Heptacloro	0,03	0,1	0,4	0,03	0,03
Aldrin	0,03	0,03		0,7	0,03
Heptacloro Epóxido	0,03	0,1	0,2	0,03	0,03
α-Endosulfan	20				0,1
DDE	1	1			0,1
Dieldrin	0,03	0,03			0,03
Endrin	0,6	0,6	2		0,1
β-Endosulfan	20				0,1
DDD	1	1			0,1
DDT	1	1			0,1
Metoxicloro	20	20	40	900	0,1

⁽¹⁾ Para os campos não preenchidos, não há previsão de valor guia ou VMP; * quando utilizada na água como larvicida; MS – Ministério da Saúde; OMS – Organização Mundial da Saúde; EPA – Agência de Proteção Ambiental Americana; CEE – Comunidade Econômica Europeia.

Na União Europeia (UE), a maioria dos pesticidas individuais tem um limite legal na água potável de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, e apenas quatro têm o limite mais estrito de $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$. Se mais de um pesticida for encontrado na água potável, o somatório de todos os pesticidas juntos tem um limite legal de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ¹⁴⁷. Ao comparar com a legislação brasileira, observa-se que temos pesticidas com concentrações máximas permitidas que chegam a 600 (seiscentas) vezes a mais que na comunidade europeia.

As análises de amostras ambientais para poluentes emergentes são, frequentemente, um procedimento que envolve várias etapas, a fim de tornar o analito de interesse mensurável devido a suas baixas concentrações. Estas etapas incluem a estratégia de amostragem, armazenamento da amostra, pré-tratamento da amostra, técnicas de extração de analito das amostras e, se necessário, extração de limpeza e/ou pré-concentração¹⁴⁸.

3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS USADAS NA ANÁLISE DE ÁGUA E SEDIMENTO

3.3.1 Métodos de extração

Para a definição do método de extração a ser aplicado em uma amostra, algumas características devem ser consideradas. O método deve ser o mais simples possível, evitando procedimentos desnecessários ou não viáveis, como o número mínimo de etapas, que acabam por tornar o processo moroso; deve-se avaliar o aspecto econômico de extração, de modo que

se possibilite que esse método possa ser reproduzido em maiores escalas com gasto mínimo de reagentes¹⁴⁸.

Neste contexto, a extração trata-se de uma etapa do preparo de amostra, que possibilita a pré-concentração do analito, de modo a diminuir significativamente, o limite de detecção ao utilizar instrumentos analíticos como, por exemplo, a cromatografia gasosa para determinação de pesticidas¹⁴⁹. Além disso, possibilita uma melhor separação do analito na análise cromatográfica livre de interferentes, que permite uma detecção adequada e um tempo razoável de análise¹⁵⁰.

As tendências recentes relacionadas ao preparo de amostra integram a automação através do acoplamento de unidades de preparação de amostras e sistemas de detecção, a aplicação de sorventes avançados e a aplicação de abordagens mais verdes, como técnicas de redução de solvente¹⁴⁹. Além da busca por um método de preparo de amostra ecologicamente correto com a redução de geração de resíduos, deve também ser caracterizado pela simplicidade de desempenho, bem como baixo custo e eficiência de tempo em todo o desempenho. Entre as técnicas mais utilizadas para extração de pesticidas em amostras ambientais estão extração em fase sólida, (*Solid Phase Extraction*) (SPE) e a extração líquido-líquido (ELL).

O princípio da SPE é que o(s) analito(s) de um grande volume de uma amostra aquosa pode(m) ser preferencialmente retido(s) num solvente sólido e depois eluído(s) com um pequeno volume de solvente orgânico antes da análise¹⁴⁸. Porém, a técnica pode ter dificuldades na otimização (desenvolvimento do método), tem várias etapas, maior tempo requerido e maior custo por amostra¹⁵¹⁻¹⁵³.

Já a ELL a amostra é distribuída ou particionada entre dois solventes imiscíveis entre si, geralmente água e solvente orgânico, em que o analito e a matriz possuem diferentes solubilidades^{154,155}. As principais vantagens da ELL são a ampla disponibilidade de solventes puros e o uso de aparelhos de baixo custo^{154,156}, sendo uma alternativa para a extração de pesticidas em amostras ambientais, por exemplo¹⁵⁷⁻¹⁵⁹. Como principal desvantagem desta técnica está o uso de grande volume de amostra e, conseqüentemente, necessidade de maior volume de reagentes, aumentando a geração de resíduos. Neste sentido, desenvolver métodos de ELL com menor quantidade de reagentes e amostra tem se tornado um desafio¹⁶⁰.

Em amostras sólidas, tem-se aplicado a extração sólido líquido, que consiste em operação unitária que envolve extrair um analito de uma fase sólida usando um líquido (solvente), produzindo uma solução enriquecida no soluto (extrato) e um fase sólida

empobrecida (resíduo)¹⁶¹. Neste método de extração, diversos passos são propostos para a obtenção do analito, como a secagem, adição de sais, banho de ultrassom, filtragem e etc^{51,162-167}.

3.3.2 Cromatografia

A cromatografia (CG) é a mais difundida entre os métodos de separação, devido ao grande número de pessoas familiarizadas com ela, possuindo a vantagem de obtenção de menores limites de detecção (LD), de ser mais rápido, de possuir instrumentação de fácil manuseio e de ser mais barata. Porém, separações difíceis têm sido facilmente realizadas pela CLAE, com amplo campo de aplicação, contudo com instrumentação cara. As duas técnicas, todavia, não são competitivas, sendo utilizadas como técnicas complementares na investigação de compostos emergentes ¹⁶⁸.

A presença de compostos emergentes em corpos d'água está em concentrações baixas (ng L^{-1}), evidenciando a necessidade de utilização de técnicas analíticas robustas e de alta sensibilidade, como a CG e a CLAE. O Quadro 01 apresenta várias pesquisas de caracterização de compostos emergentes presentes em amostras ambientais.

Local	Matriz	Poluentes Emergentes	Técnica analítica	Faixa de detecção e/ou quantificação	Referência
Rio Abou Ali, norte do Líbano.	Água	Pesticidas organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, pirimidinas e triazóis	CG-MS	LD: 0,01 – 1,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ LQ: 0,06 – 1,43 $\mu\text{g L}^{-1}$	169
Bacia do rio Guayas (Equador)	Água	Pesticidas	GC-ECD e CG-MS/MS	LD: 0,0066 – 0,030 $\mu\text{g L}^{-1}$ LQ: 0,022 – 0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$	170
HRDR situado no sul da província de Jiangxi e norte da província de Guangdong, China	Água	Pesticidas	CG-MS	LD: 0,14-130 ng L^{-1}	171
Kaiyang, Guiyang, Guizhou, sudoeste da China,	Água	Pesticidas organoclorados (OCPs), pesticidas organofosforados (OPPs) e pesticidas organonitrogenados (ONPs)	CG-MS	LD OCPs 2,5 – 12,2 ng L^{-1} LD OPPs 5,2 – 118,4 ng L^{-1} LD ONPs 8,2 – 127,7 ng L^{-1}	172
Distrito de Wujin (noroeste do lago Taihu), China	Água	Pesticidas	HPLC	LD: 0,1 – 1,9 ng L^{-1} LQ: 0,2 – 6,5 ng L^{-1}	173
Bacia do rio Hooghly em Bengala Ocidental, Índia	Água e sedimento	Pesticidas	CG/MS/MS	LQ: 0,01 – 0,08 ng mL^{-1}	
Mar da China Oriental	Sedimento	Pesticidas proibidos e não proibidos	GC-Q-TOF/MS	LD: 0,20 – 0,81 ng/g dw	174
Lagos costeiros e áreas de zonas húmidas do iSimangaliso Wetland Park	Sedimento	Pesticidas organoclorados	GC X GC-TOFMS	LD: 0,42 - 3,1 ng g^{-1}	7
Bacia do rio Guadalquivir (sul da Espanha)	Sedimento	Pesticidas de média a alta polaridade em sedimento	LC-MS/MS	LD: 0,01 – 100 ng/g dw LQ: 0,04 – 121 ng/g dw	175
Bacia do Rio Yongding, norte da China.	Água	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e pesticidas organoclorados persistentes (OCPs)	GC/MS/MS	HPAs - LD (0,11 a 0,40 ng L^{-1}) OCLs - LD (0,08 a 0,38 ng L^{-1})	54

Delta do Rio Mekong - regiões do Vietnã	Água de superfície, Água potável, Solo e Sedimento de fundo	Organoclorados, organofosforado, carbamatos, piretróides e triazóis	CG-MSD	Não descreve	43
Río de la Plata, Argentina	Água, material particulado e sedimento	Herbicidas, piretróides, organofosforados, organoclorados, fenilpirazol, fungicida e pesticida sinergista	CG-TOF-MS	Água: LD: 0,0001-0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$ LQ: 0,0003-0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ Material particulado: LD: 0,0005-0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ LQ: 0,002-0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ Sedimento: LD: 0,02-3 $\mu\text{g kg}_{\text{dw}}^{-1}$ LQ: 0,06-9 $\mu\text{g kg}_{\text{dw}}^{-1}$	176
Bacias hidrográficas da Catalunha	Sedimento	Pesticidas	CG-MS/MS	LD: de 0,01–0,16 ng g^{-1} (dw) LQs: de 0,02–0,54 ng g^{-1} dw	177
Bacias dos rios ibéricos (Espanha): Llobregat, Ebro, Júcar e Guadalquivir	Água e sedimento	Produtos farmacêuticos (Analgésicos / antiinflamatórios, reguladores lipídicos e drogas estatinas redutoras do colesterol, drogas psiquiátricas, antagonistas dos receptores histamínicos H1 e H2, agentes beta-bloqueadores, diuréticos, antidiabéticos, anti-hipertensivos, agente antiagregante plaquetário, hiperplasia prostática, para tratar asma, anticoagulante, agente de contraste para raios-X , Anti-Helmínticos, Glicocorticoides sintéticos, Sedação e relaxamento muscular, Tranquilizantes, Antibióticos, Bloqueador dos canais de cálcio, Padrões internos e Substitutos)	HPLC	Água (ng L^{-1}) - LD (0,01 a 3,55) e LQ (0,02 a 11,83). Sedimento (ng g^{-1}) - LD (0,01 a 14,35) e LQ (0,05 a 47,84)	178
Rio Hogsmill (Grande Londres)	Água e material particulado suspenso (SPM)	Produtos farmacêuticos, Produtos para cuidados pessoais, plastificantes, compostos perfluorados e metabólitos de drogas ilícitas.	HPLC-MS/MS	Água (ng L^{-1}) - LD (0,22 a 1,17) e LQ (0,93 a 4,91) SPM (ng L^{-1}) - LD (5,24 a 27,8) e LQ (22,1 a 116)	179

Delta do Rio Amarelo, China	Solo, águas superficiais, subterrâneas e sedimentares	Pesticidas organoclorados (HCHs e DDTs) e seus isômeros ou metabólitos	CG- μ ECD	Não descreve	167
Rio Qiantang, no leste da China	Águas superficiais e sedimento de fundo	Pesticidas organoclorados	CG-MS	Água - LD (0,08 à 0,15) ng L^{-1} Sedimento - LD (0,10 à 0,46) ng g^{-1}	180
Rio Jiulong e adjacente ao Estreito de Taiwan	Sedimento de fundo	Compostos organoclorados	Análise qualitativa: CG-MS Análise quantitativa: CG-ECD	LD (0,02 à 1,62 pg g^{-1})	181
Desenvolvimento de método	Água	Pesticidas organofosforados	HPLC-CL	LD (0,8 a 6 $\mu\text{g L}^{-1}$) e LQ (4 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$)	182
Desenvolvimento de método	Água	Pesticidas carbamatos	UPLC-MS/MS	LD (0,5 a 6,9 ng L^{-1}) e LQ (1,5 a 23,3 ng L^{-1})	183
Rio Nacimiento e a amostra de água da barragem (DW) em Almería (Espanha)	Águas de rios e represas	Pesticidas com diferentes polaridades (incluindo organofosforados, carbamatos e triazóis)	LC-QqLIT-MS	LD (0,02 a 0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$) e LQ (0,07 a 0,93 $\mu\text{g L}^{-1}$)	184
Desenvolvimento de método	Água	Pesticidas Organoclorados	GC-ECD	LD (0,3 a 3,0 ng L^{-1}) LQ (1,0 a 10,0 ng L^{-1})	185
Desenvolvimento de método	Água	Pesticidas Organofosforados	GC-FPD	LD (0,016 a 0,033 mg.L^{-1}) LQ (0,05 a 0,1 mg L^{-1})	186
Desenvolvimento de método	Água	Pesticidas Organoclorados	GC-ECD	LD (0,19 e 0,71 ng L^{-1}) LQ (0,65 e 2,38 ng L^{-1})	187
Rios, canais de irrigação e pântanos, todos localizados no sudeste da Espanha	Água	Pesticidas Organofosforados	CG-MS	LD (10 a 19 ng L^{-1}) LQ (33 a 64 ng L^{-1})	188
Rios Zarrineh e Simineh (Miandoab, West)	Águas superficiais	Pesticidas Organofosforados	CG-FID	LD (0,82-2,72 ng mL^{-1})	189

Azarbaijan, Irã)				LQ (2,60-7,36 ng mL ⁻¹)	
Rio Gum, Republica da Coréia	Águas superficiais	Pesticidas Carbamatos	CG-MS	LD (0,002 a 0,009 µg L ⁻¹) LQ (0,007 a 0,028 µg L ⁻¹)	190
Desenvolvimento de método	Águas naturais	Pesticidas (fungicidas)	CG-MS/MS	LD (0,012 à 79 ng L ⁻¹)	191
Rio Itata (VIII região do Chile)	Águas superficiais	Pesticidas de diferentes polaridades	CG-MS	LD (0,01 à 0,48 µg L ⁻¹) LQ (0,03 à 1,61 µg L ⁻¹)	192
Rio Tigre no Mar Tirreno	Águas superficiais, particulado e sedimento	Pesticidas organofosforados	CG-MS	LD (0,20 à 1,00 ng L ⁻¹) na fase dissolvida LD (0,30 a 1,50 ng L ⁻¹) na fase particuladas LD (0,15 a 0,8 ng g ⁻¹) no sedimento	51

Quadro 1: Métodos utilizados para determinação de pesticidas em diferentes matrizes ambientais.

A partir do Quadro 1, observa-se que as técnicas de CG e CLAE são as mais aplicadas para a investigação de pesticidas, porém a CG permite o alcance de melhores resultados para substâncias com concentrações muito baixas devido à obtenção de menores LD e LQ, como apresentado na determinação de pesticidas.

Essa afirmação pode ser observada no trabalho de Wang *et al.* (2018)⁷⁸, com a utilização do cromatógrafo gasoso com detecção espectral de massa quadrupolar (MS/MS) para determinação de pesticidas organoclorados em águas do rio Songhua. Possuem LDs (0,04 ng L⁻¹ à 0,35 ng L⁻¹) e LQs (entre 0,14 ng L⁻¹ à 1,15 ng L⁻¹) menores quando comparado com o trabalho de Catalá-Icardo *et al.*, (2014)¹⁸², utilizando HPLC-CL, com limites de detecção e quantificação variando de 0,8 a 6 µg L⁻¹ e 4 a 20 µg L⁻¹, respectivamente.

Nos trabalhos desenvolvidos por Yang *et al.* (2013)⁵, utilizando o CG-MS, também se obteve LDs (0,002 a 0,009 µg L⁻¹) e LQs (0,007 a 0,028 µg L⁻¹) baixos, confirmando que o equipamento é sensível e seletivo, podendo ser utilizado na detecção e quantificação de poluentes emergentes em concentrações traços.

A cromatografia gasosa é um tipo de cromatografia na qual a fase gasosa móvel transporta solutos gasosos por uma longa coluna e estreita, contendo uma fase estacionária (sólida ou líquida)¹⁹³.

Os solutos contidos na amostra são introduzidos em uma coluna contendo a fase estacionária, por um sistema de injeção através de um *septo* de borracha (um disco fino) com temperaturas convenientes, possibilitando a volatilização da substância de acordo com as suas propriedades e afinidade com a fase estacionária. Desta forma, as substâncias são retidas em tempos determinados, com tempos de saída diferentes da coluna^{168,193}.

Para a eluição da substância pela coluna, é utilizado um gás de arraste (He, N₂ ou H₂), contido em cilindros equipados com reguladores de pressão para controlar a velocidade de dispersão da fase móvel e com gradiente de temperatura programado para a obtenção de separações melhores^{193,194}.

Outro método bastante utilizado para a separação e quantificação de poluentes é a cromatografia iônica. A cromatografia de íons é uma técnica sensível e seletiva aplicada na separação de íons, mesmo em baixas concentrações, em coluna específica, seguida pela detecção condutimétrica. Ela é baseada na adsorção reversível e diferencial dos íons da fase móvel, e a matriz é devido a diferença de cargas, sendo possível controlá-la utilizando fatores como pH e força iônica¹⁶⁸.

A técnica tem a vantagem de permitir a determinação de espécies iônicas orgânicas e inorgânicas, sensibilidade a baixas concentrações, de garantir redução do tempo de análise e pequenos volumes de amostras. Além disso, os dados relativos aos íons possibilitam um melhor estudo das correlações existentes com as possíveis fontes de contaminação, contribuindo para uma melhor análise estatística dos dados químicos¹⁹⁵.

3.3.3 Espectroscopia

Os métodos espectroscópicos são baseados na interação entre a radiação eletromagnética e os átomos ou moléculas do analito, bem como a radiação eletromagnética emitida pelos analitos. A radiação eletromagnética é uma forma de energia transmitida através do espaço em altas velocidades. Essa radiação pode ser descrita como uma onda com propriedades de comprimento de onda, frequência, velocidade e amplitude. Para a quantificação de elementos químicos, a espectroscopia atômica é a melhor aplicada, podendo detectar analitos em concentrações muito baixas, como a Espectroscopia de Emissão atômica de plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)¹⁹⁶.

As amostras para as análises no ICP AES são, usualmente, em solução e conduzidas ao atomizador que produz uma nuvem de átomos no estado excitado. A radiação emitida por um átomo específico (analito) é separada das demais por um seletor de comprimento de onda. A intensidade da radiação emitida por átomo do analito é proporcional à sua concentração na amostra¹⁹⁷.

Esta técnica possui as vantagens de ser aplicada à quase todos os metais, com elevada temperatura do plasma, que permite a emissão atômica de muitos elementos, a análise multielementar e número maior de átomos excitados, o que possibilita uma maior sensibilidade, mesmo quando se trata de matrizes complexas¹⁹⁸⁻²⁰⁰. A atomização mais completa causa poucos problemas com interferências, pois as espécies moleculares, que poderiam ocasionar radiação de fundo, são produzidas em menores quantidades. Os problemas relacionados à ionização são minimizados pela grande quantidade de elétrons no plasma, que reduzem os íons formados para os átomos. A utilização de argônio para geração do plasma produz um ambiente quimicamente inerte, que previne a formação de óxidos, mantendo a espécie atômica por mais tempo no plasma. Além disso, a uniformidade da temperatura ao longo da seção transversal do

plasma é bastante uniforme, de modo que o efeito de auto-absorção não é encontrado com o ICP.

No ICP AES, a geometria do plasma possui observação radial, mas em alguns instrumentos são incorporados à geometria de observação axial, sendo esta utilizada para a obtenção de menores limites de detecção; no entanto, a geometria radial possui maior estabilidade¹⁹⁶. Ao comparar o desempenho analítico da técnica com emissão axial e radial avaliando o efeito de matriz e limites de detecção obtidos na determinação de Mg, por exemplo, os LDs são menores com geometria axial e sem nenhuma degradação grave do efeito de matriz²⁰¹. A técnica de ICP com geometria axial é robusta, com variedade de aplicações analíticas, como a determinação de elementos químicos em água e sedimento, o que supera a configuração radial²⁰².

3.4 QUIMIOMETRIA

A quimiometria desenvolveu-se por volta da década de 1970, sendo seguida também com o desenvolvimento computacional científico, envolvendo métodos estatísticos multivariados para a análises de dados ambientais²⁰³. Logo, a quimiometria pode ser definida como uma área especificamente destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada²⁰⁴.

A modernização de métodos analíticos permite a obtenção de uma variedade de dados por meio de métodos espectrocópicos e cromatográficos, podendo proporcionar muitos componentes de uma matriz. Nas análises dos dados, é possível a realização da comparação das amostras com uma variável de cada vez ou com todas simultaneamente. A análise de componentes principais (ACP), por exemplo, é uma técnica que pode ser aplicada quando há um grande número de variáveis promovendo a sua redução quando utilizado a correlação dos dados²⁰⁵.

Os dados obtidos para a realização da aplicação da ACP, geralmente, estão dispostos em tabelas com exposição de variáveis K (propriedades, medidas e etc.) feitas em N amostras (água, sedimento, alimento e etc.). Esta técnica estatística poderá ser aplicada para um número de variáveis independentes do número de amostras estando relacionada com a análise fatorial (AF). A decomposição de uma matriz (N x K) será proporcionada pela ACP em termos de conjuntos de vetores, onde irão separar as informações contidas na tabela e relacioná-las a amostras e/ou variáveis²⁰⁶.

Assim, a partir do estudo de agrupamento e correlação de variáveis²⁰⁷, a análise

multivariada contribui para avaliar possíveis fontes dos resíduos de contaminação. Desta forma, percebe-se que os métodos estatísticos multivariados são úteis para uma visão geral de um conjunto de dados com muitas observações e variáveis, tornando-se uma ferramenta útil para a interpretação de resultados, buscando a fonte de contribuição de cada variável.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A Bacia Hidrográfica do Rio de Ondas está localizada na área territorial dos municípios de Barreiras, Luís Eduardo Magalhães e São Desidério, no extremo oeste da Bahia, com área de 5.580,6 km² e perímetro de 519,5 km, inserida no contexto regional da Bacia do Rio São Francisco²⁰⁸. Os principais afluentes do Rio de Ondas são Rio Borá, Rio de Pedras e Rio Veredas das Lages, como se apresenta na Figura 2, com os seus limites territoriais.

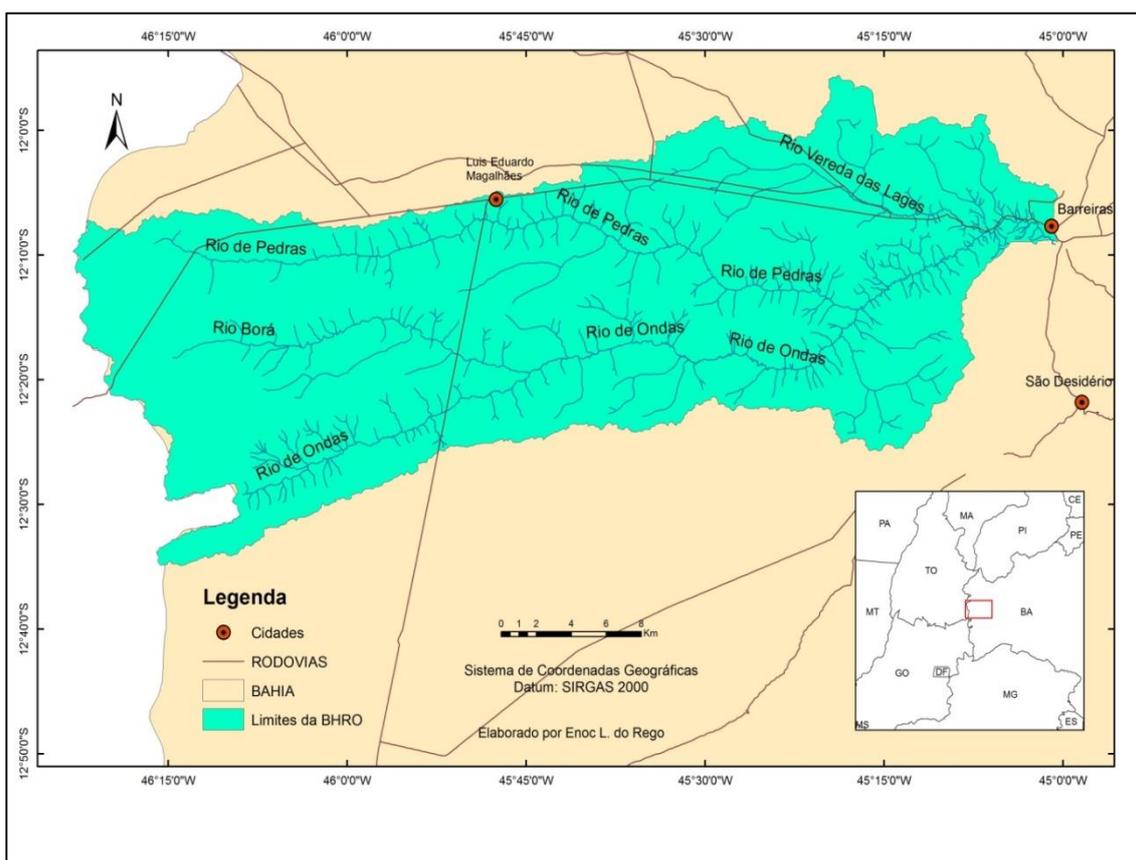


Figura 2: Localização dos limites territoriais da BHRO, no extremo oeste da Bahia.

O solo da área da BHRO são identificados em seis classes, conforme a caracterização realizada por Soares Neto (2005)²⁰⁹: Latossolo Vermelho-Amarelo, Neossolos Quartzarênicos, Gleissolos, Argissolos Vermelho Amarelo, Neossolos Flúvicos e Neossolos Litólicos. A unidade de solo Latossolo Vermelho-Amarelo e Neossolo Quartzarenico órtico representam 88,41% da área, sendo esta considerada a mais favorável para a ocupação agrícola.

4.1.1 Uso e Ocupação do Solo da BHRO

A agropecuária brasileira, entre o período de 2006 a 2010, apresentou uma das maiores crescimento do mundo, com taxa de 4,28% ao ano. Assim, a média de crescimento da produtividade agropecuária brasileira foi de 3,58% ao ano entre 1975 e 2015, sendo que a média da década de 2000 foi de um crescimento de 4,08% ao ano²¹⁰. A região do bioma Cerrado, localizada no oeste do estado da Bahia, apresenta como uma das áreas de maior expansão do agronegócio e da fronteira agrícola do país^{23,25,208}.

O processo de expansão da agropecuária pelo cerrado ocorreu a partir da década de 1970, sendo que diversos fatores convergiram para essa dinâmica. Nessa região, a disponibilidade de terras, o fortalecimento tecnológico e financeiro e as condições climáticas e topográficas favoreceram o crescimento do agronegócio²¹¹. Com essa dinâmica, o bioma Cerrado teve supressão de mais de 40 % da sua cobertura vegetal nativa, sendo a mesma substituída pela implantação da agricultura e pecuária²¹².

O uso excessivo da água para atender aos projetos de irrigação e o desmatamento da vegetação nativa podem alterar a dinâmica hidrológica da região²¹³. Almeida *et al.*, (2016)²⁰⁸ realizaram análise espaço-temporal (1984-2014) da mudança da cobertura vegetal da área da BHRO, mostrando que, em 30 anos, a Bacia teve incremento de áreas desmatadas de 811 %, tendo 48,5 % de sua área convertida para atividades agrícolas e pecuárias. As taxas de ocupação pela atividade agropecuária correspondem a 68,5 % na sub-bacia do Rio Borá, a 57 % no alto curso do Rio de Ondas, e a 55,2 % na sub-bacia do Rio de Pedras e o Rio Veredas das Lages, que foi considerado como "alvo recente" de desmatamento, assim como o médio curso do Rio de Ondas.

A expansão agrícola da região oeste da Bahia tem apresentado destaque no cenário nacional na produção de grãos e outras culturas, como algodão, com contribuição da ciência e dos avanços tecnológicos²¹⁴. Os resultados do potencial agrícola da região são relatados pela Associação de Agricultores e Irrigantes da Bahia (AIBA), segundo a qual, nas safras 2017/2018 teve recorde de produção, onde a soja correspondeu a 5,0% da produção nacional, o milho a 66% da produção de todo o estado da Bahia e o algodão, segundo maior produtor nacional, com 96% da produção do estado^{25,215}.

O período de safra ocorre entre os meses de novembro e março, coincidindo com o período chuvoso da área de estudo. As coletas foram realizadas durante a safra

2017/2018, sendo a primeira na preparação do solo (mês de outubro), a segunda no início das chuvas (mês de dezembro), a terceira no final das chuvas (mês de março) e a quarta coleta no início do período seco (mês de junho)^{216,217}.

4.1.2 Amostragem

A seleção dos pontos de coleta foi realizada de acordo com o estudo de uso e ocupação do solo, hidrografia, cobertura vegetal e informações sobre o relevo da área, como, por exemplo, a declividade do terreno, sua forma, locais com possíveis escoamentos ou acúmulos de água^{25,27,208}. Posteriormente, foram definidos 18 (dezoito) pontos de amostragem de água e sedimento de fundo como podem ser vistos na Figura 3.

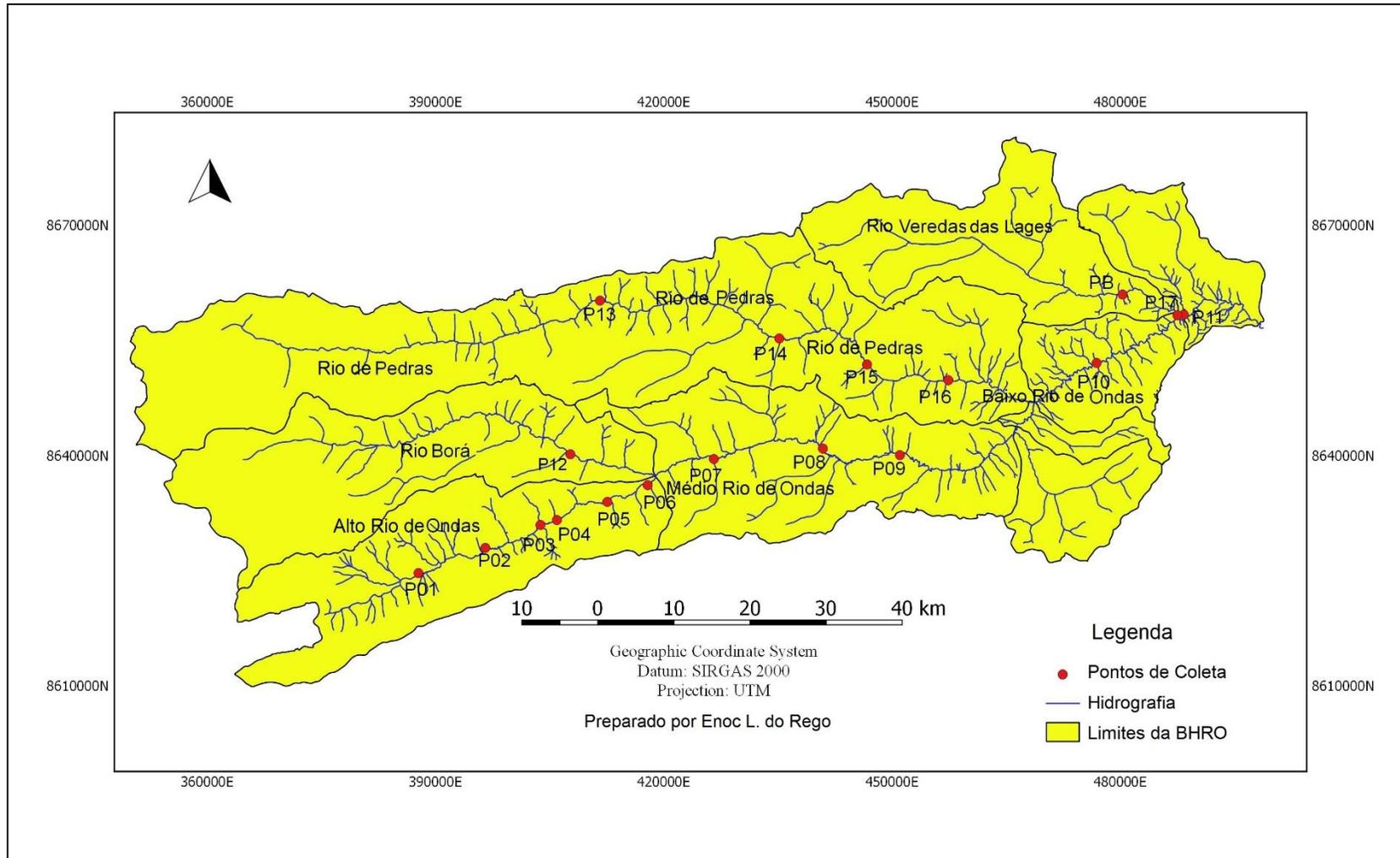


Figura 3: Localização dos pontos de coleta na bacia hidrográfica do Rio de Ondas.

A posição geográfica dos pontos de coleta das amostras é apresentada na Tabela 6, com o auxílio do GPS *etrex legend*, da GARMIN.

Tabela 6: Localização espacial dos pontos de coletas.

Pontos	Coordenadas (Fuso UTM 23S)	
P1 (Próximo a nascente do Rio de Ondas)	0387772 E	8624698 N
P2 (Rio de Ondas - Fazenda do Darci)	0396561 E	8627986 N
P3 (Rio de Ondas - Fazenda Primavera)	0403815 E	8630973 N
P4 (Rio de Ondas - BR 020)	0405969 E	8631611 N
P5 (Rio de Ondas - Agrovila 2)	0412601 E	8633978 N
P6 (Rio de Ondas - Agrovila 3)	0417907 E	8636168 N
P7 (Rio de Ondas - Agrovila 4)	0426603 E	8639560 N
P8 (Rio de Ondas - Limoeiro)	0440940 E	8640921 N
P9 (Rio de Ondas - Capuerê)	0451053 E	8640070 N
P10 (Rio de Ondas - Estrada do Val da Boa Esperança)	0457434 E	8649831 N
P11 (Rio de Ondas - La Belle)	0488379 E	8658372 N
P12 (Rio Borá - Ponte - BR 020)	0407751 E	8640172 N
P13 (Rio de Pedras - BR 020)	0411635 E	8660189 N
P14 (Rio de Pedras - Sangueiro)	0435203 E	8655269 N
P15 (Rio de Pedras - Povoado Rio de Pedras)	0446746 E	8651872 N
P16 (Rio de Pedras - Assentamento Santa Rita)	0457435 E	8649830 N
P17 (Rio Vereda das Lages – Comunidade “Quente-frio”)	0487545 E	8658284 N
PB (Nascente na sub-bacia do Rio Vereda das Lages)	0480324 E	8660987 N

A observação do intenso uso do solo na BHRO pode ser identificada por meio da imagem de satélite apresentada no mapa da Figura 4.

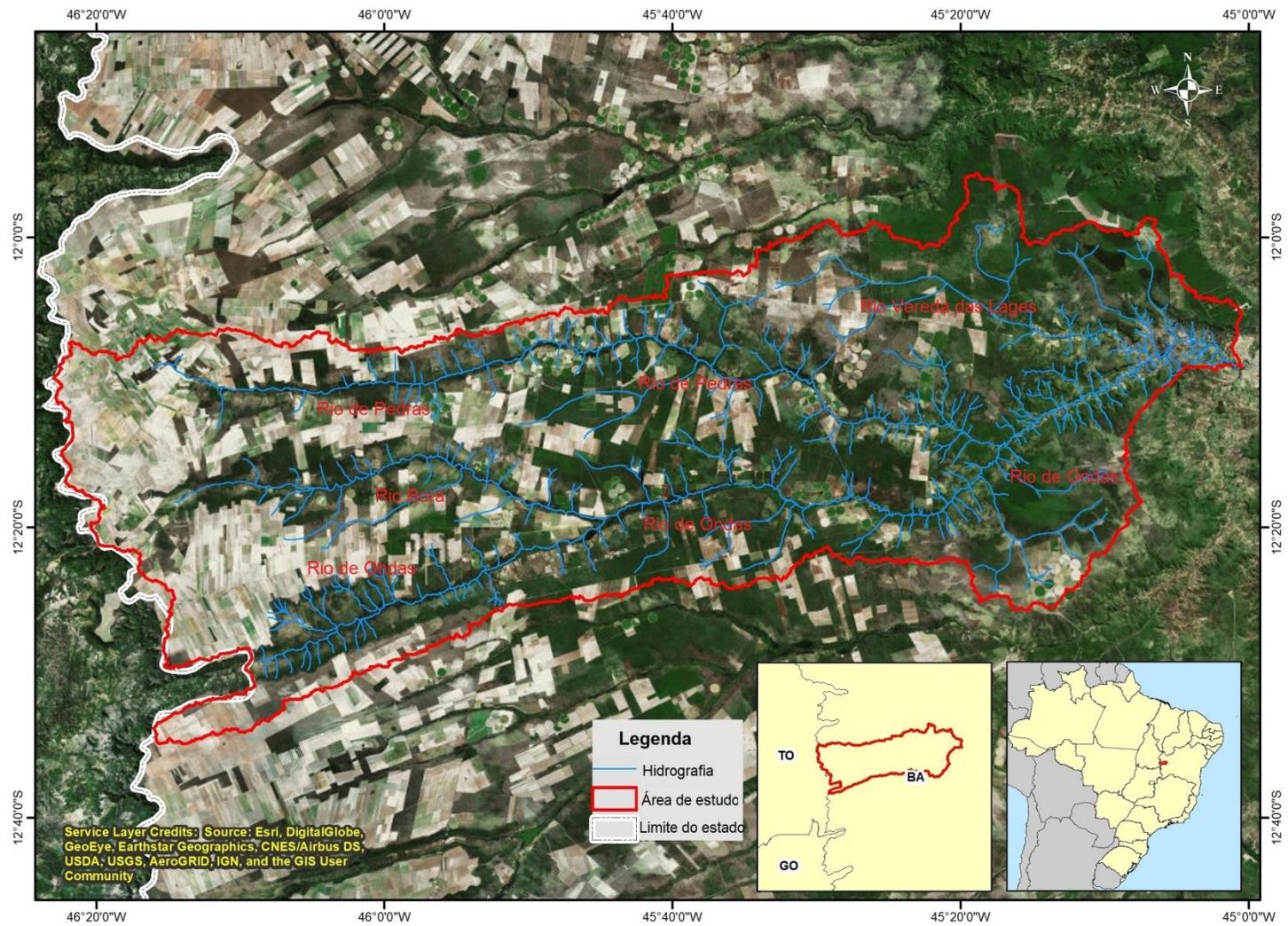


Figura 4: Mapa com imagem de satélite da BHRO.

Os pontos P1-P5 estão localizados no alto curso do Rio de Ondas. Estes locais foram escolhidos por serem situados em áreas com o uso intensivo da agricultura irrigada e supressão da vegetação nativa. Os pontos P6-P9 estão localizados no médio curso do Rio de Ondas com a presença vegetação suprimida pela agricultura irrigada e sequeiro, pecuária bovina e presença de pequena central hidrelétrica (PCH) no P9. Os P10 e P11 estão localizados no baixo curso do Rio de Ondas com presença da vegetação nativa e redução de áreas irrigadas, além de serem próximos ao local de captação da água para abastecimento público. Nestes pontos, foram verificadas, também, áreas de chácaras, mas com presença de poucas pessoas (observação de campo). O P12 corresponde ao rio Borá (primeiro afluente do Rio de Ondas), com áreas ocupadas pela agricultura irrigada e supressão da vegetação nativa. Os P13-P16 estão localizados no Rio de Pedras (maior afluente do Rio de Ondas), com grandes áreas desmatadas, agricultura irrigada e uso para pecuária. O P17 está localizado no rio Vereda das Lages, com vegetação preservada, mas com presença de chácaras e agricultura familiar (criação de animais). O P18 é uma nascente localizada na área do rio Vereda das Lages. Os pontos localizados no alto e médio curso do Rio de Ondas, assim como no Rio Borá e Rio de Pedras predominam o cultivo de grãos como a soja e o milho, além de outras cultura como o algodão e o café. Já no baixo curso do Rio de Ondas e no Rio Vereda das Lajes é mais intenso o uso do solo para a pecuária e o plantio de hortaliças por meio da agricultura familiar.

As coletas foram realizadas em 4 (quatro) campanhas, de acordo com as características climáticas da região, ocorrendo: no final da seca (setembro-2017), que é período de vazio sanitário; no início das chuvas (dezembro-2017), com manejo preventivo; no final da chuva (março-2018), após a aplicação de desseccantes agrícolas; e no início da seca (maio-2018), com o preparo do solo (aplicação de corretivos e nematicidas). O período de estiagem compreende aos meses de abril a setembro, e o período chuvoso, de outubro a março.

4.1.3 Coleta e Armazenamento das Amostras

As amostras de água e sedimento de fundo foram coletadas e armazenadas conforme o manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)²¹⁸.

4.1.3.1 Água

Para a determinação de pesticidas e íons as amostras de água foram coletadas em frascos de vidro escuro previamente lavados com solução extra 5% (v/v), sendo acondicionadas em caixa de isopor com gelo até a chegada ao laboratório, onde foram conservadas no freezer até o início das análises. Já para a determinação de metais as amostras foram coletadas em frascos de plástico (PVC) inerte e previamente lavados com solução de HNO₃ 10% (v/v). As amostras foram preservadas com ácido nítrico (HNO₃ diluído) até pH \cong 1,5. Para todas as amostras os frascos eram ambientalizados com a água dos rios e mergulhadas no corpo d'água. Antes das análises as amostras eram filtradas em filtro de membrana de acetato de celulose (0,45 μ m).

4.1.3.2 Sedimento

As amostras de sedimento de fundo (~1,0 kg) foram coletadas em profundidade de 10-15 cm, com o uso de uma garra Van Veen de aço inoxidável e armazenados em sacos plásticos (tipo zip), lacrados e acondicionados em caixa de isopor com gelo até a chegada ao laboratório onde foram secas em temperatura controlada (aproximadamente 60 °C)²¹⁹. Após a secagem, as amostras foram desagregadas e peneiradas em sua fração menor que 250 μ m para a retirada de fragmentos de plantas, pedregulhos e objetos maiores. O material passante na peneira foi colocado em recipientes de vidro sob refrigeração menor que 4 °C até a realização das análises.

4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

4.2.1 Sedimento

As extrações dos analitos foram realizadas por extração sólido-líquido (ESL), utilizando solução de metanol:diclorometano (85:15, v/v) como solvente extrator. Foram separadas frações de 5,0 g de amostra adicionadas de 15,0 mL do solvente extrator, submetidas à agitação em vortex por 20 minutos, seguida de centrifugação por 5 minutos a 3.000 rpm. Separada a fase orgânica, o extrato foi evaporado até a secura total com fluxo de nitrogênio, e re-suspendido em 100 μ L de hexano. A validação da extração foi realizada conforme normas da AOAC²²⁰.

4.2.2 Água

A extração dos compostos organoclorados, organofosforados, carbonatos, tiocarbamatos, piretróides e estrobilurina foi realizada por extração líquido-líquido (ELL), utilizando hexano:diclorometano (85:15, v/v). Em uma proveta de 100 mL, foram adicionados 50 mL de amostra e 5 mL da solução extratora hexano:diclorometano citada, agitando-se por um tempo de 30 minutos. Em seguida, após a separação das fases, retirou-se a fase orgânica. Esta fase foi colocada para secar em banho maria com ultrassom em temperatura controlada entre 45 e 50 °C, e ressuspendido em 100 µL de hexano. Posteriormente, o extrato ressuspendido foi injetado no CG-MS. A validação da extração foi realizada conforme normas da AOAC²²⁰.

4.3 INSTRUMENTAÇÃO

4.3.1 Parâmetros físico-químicos

Durante as coletas, o pH, temperatura (T), condutividade elétrica (CE), total de sólidos dissolvidos (TDS) e salinidade (S) foram determinados com o auxílio de uma sonda multiparamétrica MMAD-5 da *Soil Control*, seguindo o protocolo de calibração do equipamento.

4.3.2 Cromatógrafo Iônico

Para a determinação dos cátions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) e ânions (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{2-} e SO_4^{2-}), foi utilizado o cromatógrafo iônico com condutividade suprimida (marca Dionex, modelo *Ion Chromatography System ICS-90*), com método EPA 300,0²²¹ para ânions e ISO 14911 para os cátions. As características do sistema utilizado foram as seguintes: fluxo isocrático de eluente $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaHCO}_3$ 3,5:1 mM a 1,2 mL min^{-1} e pressão aproximada de 1500 psi; volume de injeção de 25 µL definido por alça de amostragem; detector de condutividade suprimida modelo CS5; coluna e pré-coluna do tipo troca iônica com superfície funcionalizada de alquil amônio quaternário, modelos AS14A e AG14A, respectivamente; supressor de condutividade modelo AMMS-300 regenerado com H_2SO_4 50 mM. Para ânions IonPac CS14A (P/N 056901), 4 x 250 mm, 5 µm de diâmetro de partícula Propriedades: pressão máxima: 4000 psi, faixa de pH: 2-11, grupo de troca iônica: superfície funcionalizada com alquil amônio quaternário; Pré-coluna: IonPac CG14A 4 x 250 mm.

4.3.3 Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa

Para a determinação dos pesticidas, foi utilizado o cromatógrafo a gás acoplado com espectrometria de massas, modelo CGMS – QP2020 (Shimadzu, Japão) com coluna cromatográfica DB-5 (5 % fenil, 95 % metilsiloxano, 25 m x 0,25 mm I.D., 0,25 µm de espessura do filme). O hélio ultrapuro (99,999 %) foi utilizado como gás de arraste, a uma taxa de fluxo de 1,00 mL min⁻¹. O modo de injeção selecionado foi o splitless e o volume de injeção da amostra de 1,00 µL.

4.3.4 Espectroscopia de Emissão atômica de plasma acoplado indutivamente

Os elementos Al, Fe, Mn, Zn e Cu foram determinados em amostras de água usando ICP-AES (5100, Agilent, Hainesport, NJ, USA). Os parâmetros operacionais foram: fluxo nebulizador de 0,70 L min⁻¹, back pressure nebulizador 307,9 kPa, fluxo de argônio no plasma de 11,98 L min⁻¹, pressão de argônio de 527,9 kPa, fluxo de gás auxiliar 1,00 L min⁻¹ e potência RF 1.199,6 W.

4.4 MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS E METAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA

O método utilizado para a determinação de íons e elementos metálicos seguiu as metodologias propostas pela *Thermo Fisher Scientific*^{222,223}, seguindo os critérios e normas do *Standart Methods for the Examination of Water and Waste water*, edição da *American Public Health Association (APHA)*, da *American Water Works Association (AWWA)*, e da *Water Pollution Control Federation (WPCF)*²²⁴.

4.5 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS

Para a determinação dos 18 pesticidas organoclorados (α -HCH, γ -HCH, β -HCH, δ -HCH, heptacloro, aldrin, heptacloro epóxido, endosulfan α , 4,4'-diclorodifenildicloroetileno (DDE), dieldrin, endrin, endosulfan β , 4,4'-diclorodifeniltricloroetano (DDD), endrin aldeído, endosulfan sulfato, 4,4'-diclorodifeniltricloroetano (DDT), endrin cetone e metoxicloro.), foi utilizada a programação com temperaturas do injetor e do detector de 300,0 °C, e a temperatura da coluna ajustada em 100,0 °C (permanecendo por 4,00 min), em seguida aumentando para 200,0 °C a 15,0 °C min⁻¹ (permanecendo por 0,50 min), aumentando até 230,0 °C a

2,0 °C min⁻¹ (permanecendo por 3,00 min) e, por último, aquecendo até 280,0 °C a 15,0 °C min⁻¹, obtendo um tempo total de análise de 32,50 minutos. A temperatura da fonte de íons foi de 300,0 °C, e a energia de impacto de elétrons de 1,5 kV. As amostras foram injetadas em modo splitless com volume de 1,0 µL no modo SIM.

Para a determinação de carbofurano, molinato, sulfotepe, dimetoato, diazinon, dissulfoton, demeton-S, metil paration, fenitroton, malation, fenthion, paration, clorpirifós, endossulfan, etion, bifentrina, permetrina 1 e 2 (isômeros *cis* e *trans*) e azoxistrobina, as temperaturas do injetor e do detector e da fonte de íons foi de 300 °C, e energia de impacto de elétrons, de 1,4kV. A rampa de temperatura da coluna foi iniciada com 60 °C (por 1,00 min), indo até 200 °C a 25 °C min⁻¹, indo a 220 °C a 6 °C min⁻¹ e, por último, indo até 300 °C a 5 °C min⁻¹ (permanecendo por 1,40 min), com o tempo total de 27,3 minutos.

4.6 REAGENTES

Foi utilizado padrão mix pesticidas organoclorados (EPA Apêndice IX, 46960-U) alfa-HCH (99,9 %), gama-HCH (99,7 %), beta-HCH (99,4 %), Heptacloro (99,9 %), delta-HCH (99,9 %), aldrin (99,5 %), Heptacloro-epóxido (99,9 %), endossulfan alfa (97,8 %), 4,4'-DDE (98,5 %), dieldrin (99,9 %), endrin (99,9 %), 4,4'-DDD (97,6 %), endossulfan beta (99,9 %), 4,4'-DDT (98,2 %), endrin aldeído (98,4 %) e Metoxicloro (99,9 %) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Padrões individuais de Malation, Paration, sulfotep, fenthion, demeton-O e bifentrina foram adquiridos da AccuStandard (New Haven, CT, EUA), todos com pureza > 97,0 %. Etion (99,9 %), Carbofurano (99,9 %) e azoxistrobina (99,4 %) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). E a Permethrin I e II (99,9 %) foi adquirida da Supelco.

Os solventes orgânicos utilizados foram hexano, tolueno e diclorometano, ambos Sigma-Aldrich e metanol da Mallinckrodt Chemicals, todos grau HPLC.

4.7 VALIDAÇÃO E GARANTIA DE QUALIDADE NO DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Para o desenvolvimento de um novo procedimento de análises e obtenção de informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, é necessário estabelecer algumas propriedades fundamentais, conhecidas como "figuras de mérito"^{225,226}. Desta forma, garante-se um melhor reconhecimento do procedimento analítico, que inclui, por

exemplo, aspectos relacionados com a identificação do analito, exatidão e precisão dos resultados.

Após as etapas de desenvolvimento das condições operacionais de separação e detecção das substâncias, o método foi submetido ao processo de validação com o uso de adição de padrão à amostra (recuperação). O processo de validação foi realizado de forma a atender as necessidades de análises de traços de pesticidas em água e sedimento de fundo. Os parâmetros selecionados foram:

- Linearidade e função analítica;
- Efeito de Matriz;
- Seletividade;
- Limite de detecção e quantificação;
- Repetibilidade e precisão;
- Exatidão (recuperação).

4.7.1 Linearidade e função analítica

A linearidade pode ser definida como a faixa linear capaz de obter resultados de dados de variáveis (área, por exemplo) dentro de um intervalo determinado, que serão proporcionais à concentração. Geralmente, a linearidade será demonstrada a partir de soluções diluídas de solução padrão com, no mínimo, cinco pontos que não incluam o zero, podendo ser avaliada a partir da representação gráfica do sinal em função da concentração. Em seguida, com os dados obtidos do sinal do analito, calcula-se o coeficiente de regressão. Este precisa ter valor próximo de 1,0, mostrando redução na dispersão dos resultados experimentais e menor incerteza dos coeficientes de regressão estimados ^{225,227}.

As funções analíticas foram construídas para cada substância na faixa de concentração entre 0,5 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para as concentrações acima da faixa de trabalho, foram realizadas diluições dos extratos. Em seguida, foram geradas equações de regressão linear como modelo de predição, utilizando Microsoft Office Excel[®]2007. A faixa de aplicação foi definida em função da linearidade do método.

4.7.2 Seletividade

A seletividade pode ser definida como a medida da indiferença de método à presença, na amostra, de espécies que poderiam interferir na determinação do analito.

Logo, o objetivo da seletividade é garantir a identificação da substância e/ou elemento que deseja determinar, obtendo, conseqüentemente, um melhor sinal analítico para a quantificação²²⁸.

As análises por CG-MS são consideradas de alta seletividade e, muitas vezes, específicas. A seletividade foi assegurada pela ausência de íons de quantificação e qualificação nos t_R dos analitos em uma amostra em branco (solvente).

Desta forma, as análises dos dois métodos de determinação de pesticidas foram realizadas a partir da definição dos íons (relação carga/massa) de maior abundância, consultados no banco de dados de referência NIST. Para a detecção e identificação dos pesticidas, foram utilizados os íons mais abundantes (principal) e, pelo menos, dois íons precursores (confirmação). Para os métodos 1 e 2, as substâncias foram divididas em cinco intervalos de tempo conforme observa-se nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7: Intervalos de tempos para a determinação de pesticidas com os seus respectivos íons principal e precursores pelo método 1.

Intervalo(min)	Pesticidas	Íon principal	Íons de confirmação
0,00 – 13,50	α - HCH	183	109/146/148
	γ - HCH	219	109/146/148
	β – HCH	183	109/146/148
	δ - HCH	183	109/146/148
13,51 – 18,75	Heptacoloro	272	235/237
	Aldrin	293	221/255/257
	Heptacoloro Epóxido	353	263/317
	Endosulfan I	339	266/301/337
18,76 – 22,20	DDE	318	246/316
	Dieldrin	277	204/239/241
	Endrin	281	243/245/279
	Endosulfan II	339	195/229/267
	DDD	235	165/199
	Endrin aldeído	345	279/341/342
22,21 – 24,60	Endosulfan sulfato	387	252/254/289
	DDT	235	165/199
24,61 – 32,50	Endrin cetona	317	243/279/281
	Metoxicloro	227	141/153/181

Tabela 8: Intervalos de tempos para a determinação de pesticidas com os seus respectivos íons principal e precursores pelo método 2.

Intervalo(min)	Pesticidas	Íon principal (m/z)	Íons de confirmação (m/z)
----------------	------------	---------------------	---------------------------

5,00 – 8,00	Carbofurano	164	149/122
	Molinato	126	55/83
8,01 – 9,70	Sulfotepe	322	29/97
	Dimetoato	87	93/125
	Diazinon	137	179/304
	Dissulfoton	88	29/60
	Dementon-S	89	29/60
9,71 – 11,30	Metil Paration	263	109/125/79
	Fenitroton	260	109/125/79
	Malation	173	93/125/29
	Fenthion	278	109/125/169
	Paration	291	97/109/139
	Clorpirifós	197	97/125/29
11,31 – 17,00	Endosulfan	339	241/207
	Etion	231	97/384/153
	Bifentrina	181	165/166
17,01 – 27,32	Permetrina 1	183	163/165
	Permetrina 2	183	163/165
	Azoxistrobina	344	388/372

4.7.3 Limite de detecção e quantificação

O LD é definido como a menor quantidade do analito, que é "significativamente diferente" do branco^{229,230}. O LQ representa a menor quantidade no analito que pode ser medido em um determinado intervalo de exatidão e/ou precisão²²⁷:

O LD e o LQ foram determinados utilizando a estimativa do desvio padrão por meio da equação da linha de regressão, conforme a Equação 1 e 2, respectivamente.

$$LD = \frac{3,3 \times S_{bco}}{S} \quad \text{Equação 1}$$

$$LQ = \frac{10 \times S_{bco}}{S} \quad \text{Equação 2}$$

Onde, S = Sensibilidade (coef. angular da curva analítica (b)); K = fator de confiança (normalmente igual 3 – limite de confiança de 98%); e S_{bco} = desvio padrão do branco.

Para calcular os parâmetros da curva e a estimativa do desvio padrão relativo, foi utilizado o *software* Microsoft Excel®²²⁵. Para a determinação dos LDs e LQs instrumental foram preparadas soluções na faixa de concentração de 0,5 a 20 µg L e

injetadas no CG-EM. Já determinação dos LDs e LQs dos métodos as amostras foram fortificadas com solução padrão na faixa de concentração de 0,5 a 20 µg L e injetadas no CG-EM.

4.7.4 Repetibilidade e precisão intermediária

A precisão refere-se à dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra. Nesse procedimento, uma série de medidas é obtida sob condições prescritas, podendo ser expressa por meio da repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade^{225,227}. A precisão dos resultados pode ser avaliada a partir do desvio padrão relativo (DPR), por meio do cálculo do coeficiente de variação (CV), a partir da Equação 3.

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \% \quad \text{Equação 3}$$

Onde s corresponde ao desvio padrão, e \bar{x} à média das medidas.

A repetibilidade está relacionado com a repetição das análises nas mesmas condições em um curto intervalo de tempo^{227,228}. Já a reprodutibilidade refere-se ao grau de concordância entre medições de uma mesma amostra com condições variáveis, como operador, local, equipamentos etc²²⁵. A precisão intermediária é a investigação da variação ocorrida dentro do mesmo laboratório, sendo investigadas as variações do dia a dia, a do analista e a do equipamento²²⁷.

Os ensaios químicos realizados em curto intervalo de tempo, muitas vezes, não representam a precisão dos resultados em análises de rotina. Neste sentido, os estudos de repetibilidade (precisão intra-dia) e precisão intermediária (precisão inter-dia) foram realizados com o intuito de apresentar de forma mais representativa a situação vivenciada em rotina de análises.

A precisão intermediária foi realizada a partir de dias diferentes (10 dias), avaliando a variabilidade dos resultados no mesmo laboratório. Para isso, foram utilizadas três soluções padrões com concentrações distintas (baixa, média e alta), sendo estimado os resultados pelo DPR (%).

4.7.5 Exatidão

A exatidão corresponde à proximidade dos valores experimentais obtidos do analito em relação ao valor verdadeiro ou aceito^{228,230}. Esta é uma ferramenta que permite a obtenção da confiabilidade analítica dos resultados. A obtenção da exatidão dos resultados pode ser realizada a partir de uma amostra de branco (sem a presença do analito), na qual adiciona-se uma quantidade conhecida, levando em consideração as demais figuras de mérito²²⁸.

Os procedimentos mais utilizados para avaliar a exatidão do método são: materiais de referência; comparação de métodos; e ensaios de recuperação com adição padrão na amostra²²⁵.

A avaliação da exatidão dos métodos foi realizada por recuperação a partir da adição de padrão na amostra com concentração conhecida, passando pelo mesmo procedimento de preparo e extração do analito apresentado no item 5.2.2.1 e 5.2.2.2, para as amostras de água e sedimento de fundo, respectivamente. Em seguida, foi aplicada a Equação 4 para a obtenção da recuperação.

$$\text{Exatidão ou recuperação} = \frac{\text{Quantidade analisada da espécie}}{\text{Valor de referência}} \times 100 \% \quad \text{Equação 4}$$

4.8 BALANÇO IÔNICO

O cálculo do balanço iônico das amostras foi realizado através do produto das cargas pela concentração ($\mu\text{eq L}^{-1}$) de cada íon. A soma das cargas dos cátions deve ser igual à dos ânions²³¹. Assim, o balanço iônico foi estimado de acordo com as Equações 5 e 6.

$$\Sigma \text{cátions} = [\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2 \times [\text{Ca}^{2+}] + 2 \times [\text{Mg}^{2+}] \quad \text{Equação 5}$$

$$\Sigma \text{ânions} = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{F}^-] + 2 \times [\text{PO}_4^{2-}] + 2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \quad \text{Equação 6}$$

O somatório dos cátions e dos ânions determina o erro do balanço iônico. O erro do balanço iônico aceitável compreende o intervalo entre $\pm 20 \%$ e é definido pela Equação 7²³¹.

$$\text{Erro do balanço Iônico} = \frac{\sum \text{cátions} - \sum \text{ânions}}{\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions}}$$

Equação 7

4.9 TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICOS

Para uma melhor interpretação dos dados investigados, foi realizada a aplicação de técnicas estatísticas multivariadas, utilizando a análise de componentes principais (PCA) e análise descritiva dos dados com aplicação de teste de comparação. A PCA foi aplicada aos dados resíduos de pesticidas em amostras de sedimento e água e em metais e íons nas amostras de água. O cálculo de PCA nos resíduos de sedimento de fundo foi executado usando uma rotina feita em laboratório escrita em *Matlab*® 2019a (Mathworks Inc.), e, para o demais analitos quantificados nas amostras de água, a PCA e os testes de comparação foram tratados por meio *STATISTIC*® software. Concentrações não detectáveis (ND) receberam um valor de metade do limite de detecção para calcular as médias aritméticas^{232,233}.

4.10 AVALIAÇÃO DE RISCO

4.10.1 Risco à vida aquática

Avaliação de risco toxicológico para as espécies aquáticas e para a saúde humana foi determinada pelo índice de quociente de risco (QR). Para isso o QR foi determinado pela razão entre a concentração medida nas amostras e a concentração prevista sem efeito (CPSE) com base na exposição crônica disponível na literatura ou em agências ambientais de diversos países²³⁴⁻²³⁶.

A classificação da avaliação de QR é realizada conforme a Tabela 9.

Tabela 9: Classificação de avaliação de risco^{234,235,237}.

Intervalo	Nível de risco
$0,01 \leq QR < 0,1$	Baixo risco
$0,1 \leq QR < 1$	Risco médio
$QR \geq 1$	Alto risco

4.10.2 Risco ao consumo humano

A avaliação dos riscos à saúde humana foi determinada conforme descrito no item 4.10.1. Como referência, foram utilizados os valores máximos permitidos pela legislação brasileira para água potável; quando a substância não estar disponível na regulamentação, os níveis máximos de outras agências/países foram utilizadas ^{142,236}.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DISTRIBUIÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCORADO, ORGANOFOSFORADOS, CARBAMATO, TIOCARBONATO, PIRETRÓIDES E ESTROBILURINA EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DE ONDAS POR CG-MS

INTRODUÇÃO

Com a melhoria do processo de desenvolvimento das análises química no final do século XX^{238,239}, por meio de técnicas de separação e identificação de elementos e substâncias em níveis traços²³⁹⁻²⁴¹, tornou-se possível a detecção de novos micropoluentes no meio ambiente^{3,4,8,242}. Estes novos poluentes foram classificados como produtos químicos emergentes de preocupação ou contaminantes de interesse ambiental emergente, ou seja, substâncias potencialmente tóxicas, descarregadas no meio ambiente ou geradas naturalmente em baixas concentrações, das quais os seus efeitos e/ou presença ainda são poucos conhecidos^{3,4}.

Os poluentes emergentes são introduzidos no ambiente através de diversas fontes oriundas de processos industriais e domésticos como produtos de limpeza, fármacos, despejos industriais, pesticidas, plastificantes, entre outros^{4,8}. Estes são utilizados para controlar e/ou eliminar pragas²⁴³. Dentre estes poluentes encontrados na natureza, os pesticidas têm chamado a atenção de pesquisadores devido ao seu potencial deletério para o meio ambiente e a saúde humana,^{51,52,54,55} além de serem um desafio para o desenvolvimento de metodologias de análise devido as suas baixas concentrações^{51,56,244,245}.

Os pesticidas podem ser classificados em orgânicos de síntese (carbamatos, clorados, fosforados e clorofosforados), inorgânicos (à base de arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco) e botânicos (à base de nicotina, piretrina, sabadina e retenona)^{62,63,246}. Alguns estudos realizados em matrizes ambientais (água, solo e sedimento) tem mostrado que as concentrações destas substâncias tem aumentado consideravelmente nas últimas 5 (cinco) décadas, evidenciando potenciais riscos para exposição humana, apesar de vários fatores naturais influenciar na sua degradação^{18,54}.

Os organoclorados são resistentes a degradação e por isso, persistem nos corpos dos organismos vivos e no meio ambiente por vários anos^{81,82,247,248}. Já os

organofosforados (OPs) degradam rapidamente e não se acumulam nos tecidos adiposos, porém são os mais tóxicos das classes dos pesticidas agudos^{245,249}. Os carbamatos e tiocarbamatos possuem uma persistência que pode variar de 3 a mais de 50 semanas, a depender de fatores ambientais como o pH do solo, insolação, podendo se degradar mais rapidamente com o aumento da temperatura²⁵⁰. Os piretróides possuem toxicidade e baixo poder residual no ambiente, quando comparado com outras classes,¹²⁴ mas têm uma toxicidade extremamente alta e invertebrados não-alvo.^{251,252} As estrobilurinas, antibióticos naturais, são encontradas em fungos e possuem uma rápida degradação no ambiente^{126,253}. Apesar disso, as concentrações desses contaminantes nos corpos d'água são baixas, sendo necessário a utilização de técnicas analíticas robustas e de alta sensibilidade como a Cromatografia Gasosa (CG), que permite alcance de melhores resultados, devido a obtenção de menores limites de detecção e quantificação^{51,56,244,245}.

Em condições ambientais os pesticidas podem ser degradados por influência de fatores físicos, químicos e biológicos, podendo ser volatilizados, adsorvidos por colóides do solo ou transportados por meio da lixiviação do solo e o escoamento superficial, sendo depositados no sedimento ou lixiviado para as redes de drenagem^{247,254}. A lixiviação dos pesticidas do solo em áreas agrícolas é o principal responsável pela contaminação das águas subterrâneas, enquanto que o sedimento depositado no fundo dos rios são carregados pelo escoamento superficial, desempenhando um papel importante sobre o destino dos pesticidas nos sistemas aquáticos^{48,247}.

Estudos apontam que a presença de pesticidas nos sedimentos de fundo é potencialmente tóxica para os organismos aquáticos, afetando na reprodução^{255,256} e causando mortalidade de comunidades bentônicas, fonte de alimento para alevinos e jovens peixes^{256,257}. Outra preocupação decorre da ressuspensão do sedimento de fundo e a ingestão direta das partículas contendo os pesticidas pelos organismos. A inserção dos pesticidas na cadeia alimentar resulta na bioacumulação e biomagnificação nas espécies, expondo a saúde humana à possível ingestão de peixes contaminados, por exemplo²⁵⁸⁻²⁶⁰. Dessa forma, é importante a determinação de pesticidas nos sedimentos de fundo, pois os resultados de monitoramento podem servir de base para a tomada de decisões no controle de contaminação e proteção ambiental.

A região do extremo oeste baiano, objeto do presente estudo, vem sofrendo nas últimas décadas com a expansão do setor agropecuário, ganhando destaque no cenário

nacional na produção de grãos, como soja, milho e algodão^{261,262}. Tais atividades são baseadas em um modelo de gestão com uso intenso de pesticidas, onde extensas áreas de vegetação nativa (cerrado) foram suprimidas^{208,263,264}. Neste sentido este trabalho teve como objetivo determinar a distribuição de contaminantes emergentes, da classe dos pesticidas, em sedimento de fundo da bacia hidrográfica do rio de Ondas com o desenvolvimento de técnica de extração sólido-líquido (ESL) e determinação das substâncias por cromatografia gasosa com detector de massas (CG-MS), com otimização do o tempo, temperatura e velocidade de programação para a identificação e detecção de cada analito de acordo com o íon mais abundante.

MATERIAIS E MÉTODO

Caracterização da Área de Estudo

O estudo foi realizado na bacia hidrográfica do rio Ondas, localizado no extremo oeste do estado da Bahia, Brasil, abrangendo as áreas territoriais dos municípios de Barreiras, Luís Eduardo Magalhães e São Desidério. A região é uma área proeminente de cultivo de soja, mas também se destaca por outros tipos de cultivo intensivo, como milho e algodão. Assim, foram escolhidos dezoito pontos de amostragem ao longo do BHRO (Figura 5), onde as amostras de sedimento foram coletadas nos períodos seco e chuvoso para avaliar a influência da sazonalidade.

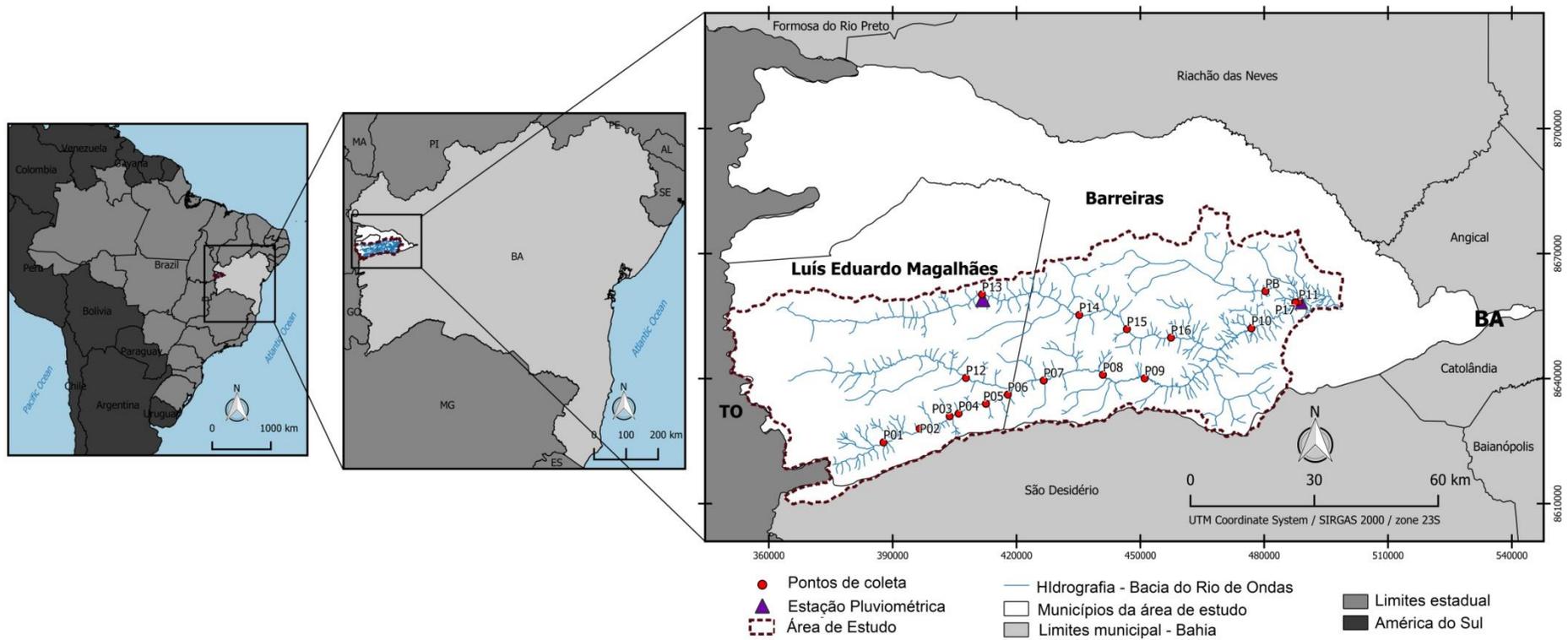


Figura 5: Localização dos pontos de coleta distribuídos na bacia hidrográfica do Rio de Ondas.

Os períodos de estiagem compreendem os meses de abril a setembro e o chuvoso dos meses de outubro a março, de acordo com os dados das séries históricas disponíveis nas estações pluviométricas da área de estudo. Assim as coletas foram realizadas em dezembro do ano de 2017 e junho de 2018, onde de acordo com as duas estações pluviométricas (1245014 e 1245004) contidas na região apresentam precipitação média de 2014 à 2018 de 1,47 e 123,29 mm³ para os períodos seco e chuvoso, respectivamente.

Coleta de amostras

Nas campanhas de amostragem, as amostras foram coletadas usando uma garra Van Veen de aço inoxidável. De cada ponto, foram coletadas três amostras de sedimentos. Galhos de árvores e materiais folhosos foram removidos dos sedimentos usando uma pinça de aço inoxidável. As subamostras foram cuidadosamente retiradas da camada superior de 5 cm e homogeneizadas, permanecendo aproximadamente 1,0 kg de amostra de sedimento superficial. As amostras foram acondicionadas em recipientes de polietileno e armazenadas em caixa térmica a 2 ° C até a chegada ao laboratório, onde foram secas em temperatura controlada²¹⁹ e, posteriormente, desagregadas e peneiradas em fração inferior a 250 µm. A fração de passagem foi armazenada em recipientes de vidro sob refrigeração abaixo de -12 ° C até a realização das análises. No momento da extração, as amostras de sedimento foram retiradas do freezer.

Extração das amostras

As extrações dos analitos foram realizadas por extração sólido-líquido (SLE), utilizando solução de metanol:diclorometano (85:15, v/v) como solvente extrator. Foram separadas frações de 5,0 g de amostra adicionadas de 15,0 mL do solvente extrator, submetidas a agitação em vortex por 20 minutos, seguida de centrifugação por 5 minutos a 3.000 rpm. Separada a fase orgânica, o extrato foi evaporado até a secura total com fluxo de nitrogênio e re-suspendido em 100 µL de hexano.

Método Cromatográfico

A determinação dos resíduos de pesticidas foi realizada em cromatógrafo a gás com detector de massas, modelo GCMS – QP2020 (Shimadzu, Japão) com coluna cromatográfica DB-5 (5 % fenil, 95 % metilsiloxano, 30m x 0,25 mm e 0,25 µm de

espessura do filme). O gás de arraste utilizado foi o hélio ultrapuro (99,999 %) com fluxo de 1,0 mL min⁻¹.

As amostras foram injetadas em modo splitless com volume de 1,0 µL no modo SIM. As temperaturas do injetor e do detector e da fonte de íons foi de 300 °C e energia de impacto de elétrons de 1,4kV. A rampa de temperatura da coluna foi iniciada com 60 °C (por 1,00 min), indo até 200 °C a 25 °C min⁻¹, indo a 220 °C a 6 °C min⁻¹ e, por último, indo até 300 °C a 5 °C min⁻¹ (permanecendo por 1,40 min), com o tempo total de 27,3 minutos. A cada

Este método foi desenvolvido para a determinação dos compostos: Carbofurano, Molinato, Sulfotep, Dimetoato, Diazinon, Disulfoton, Dementon-S, Methyl Paration, Fenitrothion, Malation, Fenthion, Paration, Clorpirifós, Endosulfan, Etion, Bifentrina, Permetrina 1 e 2 (isômeros *cis* e *trans*) e Azoxistrobina. A detecção e a identificação de cada analito foram realizadas utilizando no mínimo três íons para a confirmação do analito, conforme Tabela 10, sendo considerada a razão dos íons da amostra de até 30 % dos padrões de calibração^{265,266}.

Tabela 10: Íons de identificação dos pesticidas e os seus respectivos tempos de retenção.

Pesticidas	Precursor Ion	Product Ions	t _R (min)
Carbofurano	164	149/122	6,136
Molinato	126	55/83	7,554
Sulfotep	322	29/97	8,402
Dimetoato	87	93/125	8,908
Diazinon	137	179/304	9,252
Disulfoton	88	29/60	9,443
Dementon-S	88	29/60	9,438
Methyl Paration	263	109/125/79	10,252
Fenitrothion	260	109/125/79	10,702
Malation	173	93/125/29	10,806
Fenthion	278	109/125/169	11,065
Paration	291	97/109/139	11,137
Chlorpyrifos	197	97/125/29	11,081
Endosulfan	339	241/207	12,800
Etion	231	97/384/153	14,408
Bifentrina	181	165/166	16,795
Permetrina 1	183	163/165	19,786
Permetrina 2	183	163/165	20,024
Azoxistrobina	344	388/372	25,040

Validação do Método

O desempenho e a reprodutibilidade do método foram avaliados por meio dos parâmetros de seletividade, linearidade, efeito de matriz, limite de detecção (LOD), limite quantificação (LOQ), precisão e exatidão.

A seletividade do método foi avaliada por comparação do espectro do pico obtido na separação com o de um padrão. O LOD e o LOQ foram determinados utilizando a estimativa do desvio padrão por meio da equação da linha de regressão. Para calcular os parâmetros da curva e a estimativa do desvio padrão relativo foi utilizado o software Microsoft Excel®²²⁵.

A linearidade foi avaliada através da construção de curvas analíticas individuais para cada analito, as quais relacionam concentração com a resposta do equipamento. Desta forma, foram preparadas soluções analíticas em solventes, nas concentrações 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foram realizados os cálculos da média das áreas do DPR (%), da equação da curva analítica, do coeficiente de determinação (r^2) e da faixa de linearidade para cada composto analisado por GCMS.

O efeito de matriz foi avaliado para averiguar as possíveis interferências que poderiam comprometer a confiabilidade dos resultados instrumentais nas análises de sedimento²⁶⁷. Para isso, foi comparado a inclinação de duas curvas analíticas, construídas na mesma faixa de concentração, sendo uma delas obtida por calibração externa com padrões analíticos e a outra por fortificação da amostra do ponto de background (PB) com o analito²⁶⁸. Para isso foi utilizado o software Action Stat (versão 3.7)²⁶⁹ acoplado ao Excel 2013. Todos os valores foram considerados significativos a um nível de 5%.

A precisão do método foi avaliada por meio da repetitividade e da precisão intermediária dos resultados obtidos através de soluções preparadas nas concentrações 1, 2,5, 30 e 75 $\mu\text{g L}^{-1}$. A repetibilidade foi avaliada sob as mesmas condições de operação, mesmo analista e mesma instrumentação, em uma única corrida analítica com 10 (dez) determinações em concentrações baixa, média e alta, sendo posteriormente expresso pelo desvio padrão relativo (%DPR). A precisão intermediária foi determinada em uma mesma amostra, no mesmo laboratório em 10 (dez) dias consecutivos com operadores distintos e expresso por meio do %DPR²⁶⁸.

As medidas de garantia de qualidade aplicadas nas análises de sedimento incluíram procedimentos rigorosos de controle de contaminação (procedimentos rigorosos de lavagem e limpeza); monitoramento de níveis em branco de solventes,

equipamentos e outros materiais; análise de lacunas processuais; recuperação com padrões fortificados; monitoramento da resposta do detector e linearidade; e análise de um material de referência.

Reagentes

Neste trabalho foram utilizados os padrões individuais de malation, paration, sulfotep, fenthion, demeton-S, e bifentrina, que foram adquiridos da AccuStandard (New Haven, CT, EUA), todos com pureza > 97,0 %. Os padrões de etion (99,9 %), carbofurano (99,9 %) e azoxistrobin (99,4 %) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA), e a permetrina *cis* e *trans* (99,9 %) foi adquirida da Supelco. Os solventes orgânicos utilizados foram diclorometano, hexano e tolueno, ambos da Sigma-Aldrich e metanol da Mallinckrodt Chemicals, todos grau HPLC.

RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Validação do Método Cromatográfico

A seletividade do método foi realizada com a injeção da solução de 500 µg L⁻¹, obtendo o cromatograma da Figura 6.

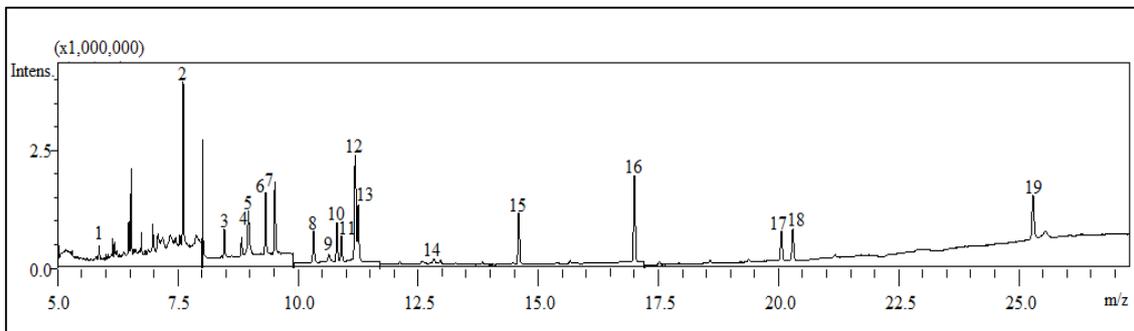


Figura 6: Separação dos pesticidas do método 2 com a identificação dos t_R (1. Carbofurano; 2. Molinato; 3. Sulfotepe; 4. Dimetoato; 5. Diazinon; 6. Disulfoton; 7. Dementon-S; 8. Methyl Paration; 9. Fenitrotion; 10. Malation; 11. Fenthion; 12. Paration; 13. Clorpirifós; 14. Endosulfan; 15. Etion; 16. Bifentrina; 17 Permetrina 1; 18. Permetrina 2; 19. Azoxistrobina).

Para cada analito foram selecionados os íons de acordo com a abundância relativa observada nos espectros de ionização eletrônica (IE) e na relação massa/carga (m/z), sendo possível determinar o tempo de retenção (t_R), conforme Tabela 11.

O efeito de matriz foi interpretado como uma modificação da resposta do analito relacionada às interferências que causam na matriz da amostra, onde normalmente não são identificados²⁷⁰. O teste de paralelismo apresentou p-valor variando de 0,09 a 0,95 ($p > 0,05$), hipótese de que os coeficientes angulares são iguais, com nível de

significância de 5%. Portanto, o paralelismo da curva não detectou efeitos potenciais da matriz e, neste caso, as linhas são consideradas paralelas. Porém, nas comparações de igualdade do intercepto e coincidência, apenas carbofurano, fention e endosulfan não apresentaram efeito de matriz significativo entre as curvas referentes ao analito em solvente e a amostra fortificada, ao nível de significância de 5%. Além disso, o clorpirifós não apresentou diferença significativa entre as curvas ao comparar a igualdade do intercepto²⁶⁹.

Com a identificação do t_R dos analitos as curvas analíticas foram construídas em faixa linear entre $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Para as concentrações acima da faixa de trabalho foram realizadas diluições dos extratos. Os LQs e LDs foram determinados pela regressão linear das curvas analíticas e corrigidas para o método de quantificação, como visto na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros de desempenho e reprodutibilidade do método.

Pesticidas	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)	Coeficiente correlação (r)	Intra-dia (n = 10)			Inter-dia (n = 10)			REC (%)
				1 $\mu\text{g L}^{-1}$	30 $\mu\text{g L}^{-1}$	75 $\mu\text{g L}^{-1}$	1 $\mu\text{g L}^{-1}$	30 $\mu\text{g L}^{-1}$	75 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Carbofurano	0,005	0,017	0,9995	1,55%	0,69%	1,22%	6%	15%	13%	106
Molinato	0,005	0,018	0,9997	3,93%	1,32%	0,75%	7%	4%	8%	79
Sulfotep	0,007	0,025	0,9995	1,74%	2,37%	0,86%	8%	10%	10%	94
Dimetoato	0,004	0,012	0,9999	1,71%	4,22%	7,86%	12%	10%	14%	113
Diazinon	0,006	0,020	0,9997	2,21%	2,49%	0,24%	10%	11%	11%	99
Disulfoton	0,004	0,014	0,9998	3,53%	1,58%	0,76%	8%	10%	13%	93
Demeton-S	0,004	0,012	0,9999	4,82%	7,52%	0,59%	6%	8%	7%	91
Methyl Paration	0,005	0,015	0,9998	6,18%	1,17%	0,74%	10%	13%	14%	109
Fenitrotion	0,005	0,016	0,9998	1,37%	0,44%	0,72%	13%	9%	15%	128
Malation	0,006	0,020	0,9997	1,82%	3,02%	3,95%	11%	6%	6%	115
Fenthion	0,007	0,024	0,9995	3,49%	1,33%	1,44%	6%	5%	10%	103
Paration	0,004	0,012	0,9996	1,91%	1,69%	0,52%	12%	15%	15%	111
Chlorpirifos	0,004	0,012	0,9999	2,08%	2,83%	1,08%	6%	10%	3%	100
Endosulfan	0,005	0,018	0,9997	3,97%	1,39%	1,63%	10%	7%	6%	86
Etion	0,008	0,025	0,9997	4,28%	2,35%	1,44%	8%	7%	6%	109
Bifentrina	0,008	0,025	0,9995	2,19%	4,25%	0,29%	10%	15%	11%	95
Permetrina 1	0,008	0,027	0,9995	1,96%	3,31%	0,01%	13%	15%	11%	90
Permetrina 2	0,007	0,023	0,9996	6,28%	0,38%	1,92%	13%	8%	7%	115
Azoxistrobina	0,007	0,023	0,9996	4,53%	3,86%	0,87%	8%	3%	6%	90

Os LDs variaram entre 0,004 (Dimetoato, Dissufoton, Demeton-S, Paration e Clorpirifós) a 0,008 ng g⁻¹ (Etion, Bifentrina e Permetrina 1) e LQs entre e 0,012

(Dimetoato, Demeton-S, Paration e Clorpirifós) a $0,025 \text{ ng g}^{-1}$ (Etion e Bifentrina), apresentando baixos limites de detecção e quantificação para o método.

A repetibilidade e precisão intermediária foram expressadas pela estimativa do DPR dos resultados obtidos em repetições de análises sucessivas das soluções de trabalho. As precisões intra e inter-dia foram realizadas utilizando soluções nas concentrações de $0,02 \text{ ng g}^{-1}$, $0,05$ e $0,60 \text{ ng g}^{-1}$ e $1,5 \text{ ng L}^{-1}$, com 3 repetições no mesmo dia e 10 repetições em dias consecutivos, respectivamente. A repetibilidade foi considerada boa em todas as concentrações realizadas com maior %DPR de 7,86 % (Dimetoato em $1,5 \text{ ng g}^{-1}$), estando dentro do valor recomendado pela AOAC²²⁰ e a precisão inter-dia variou de 3 % (Chloropyrifos em $1,50 \text{ ng g}^{-1}$) à 19 % (Sulfotep, e Etion em $0,05 \text{ ng g}^{-1}$).

A exatidão, obtida pela análise de amostras fortificadas submetida aos métodos de extração e análise, estão apresentados na Tabela 11, onde os percentuais de recuperação variaram de 79 % (Molinato) à 128 % (Fenitrotion), mostrando que há viabilidade para a detecção de pesticidas nas amostras de sedimentos de fundo nas concentrações apresentadas^{220,227}.

Análises das Amostras

O método desenvolvido neste trabalho foi aplicado em 36 amostras de sedimento de fundo coletadas em 18 (dezoito) pontos distintos ao longo da BHRO, nas estações seca e chuvosa entre os anos de 2017 e 2018. Nas Tabelas 12 e 13 estão apresentados os resultados das concentrações de resíduos de pesticidas no sedimento de fundo.

Tabela 12: Resultados das concentrações (ng g⁻¹) de pesticidas no período seco.

Pesticidas	Concentração (ng g ⁻¹) - Período Seco																
	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17
Carbofurano	0,213± 0,176	0,020± 0,001	0,056± 0,041	0,053± 0,015	0,045± 0,020	0,078± 0,039	0,064± 0,017	<LQ	0,073± 0,006	0,069± 0,051	0,075± 0,036	0,208± 0,012	0,282± 0,094	0,106± 0,064	0,146± 0,098	0,072± 0,032	0,145± 0,009
Molinato	0,133± 0,077	0,045± 0,026	0,214± 0,141	<LQ	0,048± 0,028	0,370± 0,214	1,177± 0,679	0,156± 0,090	<LQ	nd	0,197± 0,114	0,137± 0,079	0,719± 0,415	<LQ	0,400± 0,385	0,026± 0,015	0,052± 0,030
Sulfotepe	<LQ	<LQ	<LQ	nd	<LQ	<LQ	<LQ	0,028± 0,016	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,028± 0,016	<LQ	0,059± 0,034
Dimetoato	85,079± 82,469	160,955± 55,468	238,343± 68,327	27,853± 19,647	249,123± 143,831	81,866± 22,871	34,169± 19,727	115,326± 66,584	165,148± 95,348	52,824± 30,498	174,124± 17,390	45,326± 26,169	202,464± 116,893	206,019± 170,764	85,255± 25,621	42,780± 24,699	120,233± 62,639
Diazinon	0,698± 0,242	0,137± 0,054	0,681± 0,393	<LQ	0,093± 0,054	0,321± 0,185	1,462± 0,844	0,759± 0,438	0,269± 0,155	0,101± 0,058	0,258± 0,149	0,482± 0,404	0,288± 0,166	1,185± 1,097	0,769± 0,618	0,392± 0,226	1,409± 1,246
Disulfoton	0,189± 0,097	0,624± 0,541	2,487± 0,932	0,147± 0,094	0,956± 0,915	0,148± 0,086	0,125± 0,072	0,076± 0,044	0,056± 0,033	0,116± 0,067	0,044± 0,026	0,531± 0,307	0,947± 0,323	1,304± 1,282	1,648± 0,629	nd	0,660± 0,471
Dementon-S	0,134± 0,078	0,262± 0,080	1,811± 0,574	3,935± 2,272	6,326± 3,652	0,125± 0,072	0,160± 0,093	0,056± 0,032	0,078± 0,045	0,140± 0,081	0,240± 0,138	0,588± 0,588	2,970± 2,189	7,360± 4,249	0,770± 0,530	0,038± 0,022	3,451± 1,992
Methyl Paration	4,884± 2,820	0,699± 0,100	1,435± 0,828	0,628± 0,362	0,943± 0,545	1,843± 1,064	2,479± 2,184	2,800± 1,617	0,999± 0,577	1,121± 0,647	1,795± 0,159	3,945± 2,278	12,459± 7,193	1,090± 0,629	5,849± 4,542	1,293± 0,746	1,848± 1,067
Fenitrontion	4,105± 2,447	2,841± 0,407	3,256± 0,658	8,033± 6,758	1,244± 5,210	5,252± 5,210	7,563± 7,390	2,459± 1,754	2,685± 1,550	10,549± 8,002	3,052± 1,762	5,737± 3,312	2,634± 0,948	11,963± 10,500	10,724± 7,730	3,327± 1,921	2,804± 2,593
Malation	11,636± 8,690	4,404± 2,879	11,323± 6,155	11,700± 8,048	4,198± 2,584	4,816± 2,780	0,361± 0,208	4,446± 2,567	3,970± 2,292	nd	1,209± 0,698	5,210± 4,203	nd	3,570± 3,221	2,946± 1,701	4,543± 2,623	2,987± 1,196
Fenthion	2,401± 1,386	0,737± 0,254	2,218± 1,345	2,026± 1,723	1,188± 1,078	1,583± 1,200	0,568± 0,328	0,678± 0,016	1,111± 0,309	0,780± 0,116	0,308± 0,306	1,034± 0,234	5,497± 4,839	1,316± 0,594	0,833± 0,481	1,292± 0,677	6,916± 4,243
Paration	0,505± 0,015	2,861± 1,411	0,124± 0,012	0,565± 0,489	0,364± 0,319	0,307± 0,177	<LQ	0,745± 0,684	0,922± 0,532	0,962± 0,555	0,726± 0,419	0,099± 0,057	2,095± 0,560	2,123± 1,382	0,670± 0,134	0,713± 0,424	0,126± 0,057
Clorpirifós	0,250± 0,144	0,271± 0,156	0,340± 0,196	0,117± 0,067	0,166± 0,096	0,721± 0,416	nd	0,277± 0,084	0,214± 0,152	0,225± 0,127	0,165± 0,095	1,822± 1,735	4,734± 2,733	3,863± 2,231	1,741± 1,139	0,255± 0,209	0,426± 0,246
Endosulfan	3,270± 1,888	2,282± 0,557	6,188± 3,573	1,037± 0,250	0,147± 0,146	1,177± 0,183	0,625± 0,610	0,651± 0,525	0,461± 0,413	0,645± 0,090	2,015± 1,946	1,810± 1,582	1,628± 1,174	0,711± 0,410	20,496± 20,478	0,933± 0,589	0,307± 0,186
Etion	0,407± 0,180	0,160± 0,097	1,111± 0,803	0,486± 0,408	0,274± 0,083	0,234± 0,052	<LQ	0,441± 0,254	0,041± 0,023	0,106± 0,071	0,230± 0,063	0,765± 0,442	1,306± 0,536	0,038± 0,022	1,135± 0,072	0,519± 0,300	1,591± 0,918
Bifentrina	0,471± 0,011	0,127± 0,073	0,049± 0,028	0,089± 0,051	0,536± 0,505	0,131± 0,006	0,386± 0,223	0,582± 0,336	0,567± 0,543	0,061± 0,035	0,134± 0,077	0,785± 0,657	1,444± 0,833	0,061± 0,014	0,050± 0,029	0,050± 0,029	0,850± 0,777
Permetrina 1	0,525± 0,303	0,927± 0,535	2,967± 1,741	0,238± 0,137	nd	nd	0,071± 0,050	0,587± 0,053	0,296± 0,171	6,945± 4,011	nd	0,112± 0,065	1,658± 0,957	1,145± 0,661	6,777± 3,913	nd	Nd
Permetrina 2	0,519± 0,300	0,195± 0,150	1,346± 0,983	1,456± 1,218	1,082± 0,625	0,819± 0,473	0,585± 0,338	0,719± 0,162	0,161± 0,093	8,536± 4,929	3,294± 1,902	2,759± 1,593	nd	nd	2,107± 0,660	1,399± 0,808	<LQ
Azoxistrobina	1,393± 0,149	1,934± 1,625	1,108± 0,144	0,778± 0,449	4,842± 2,796	1,085± 0,626	0,044± 0,025	0,692± 0,399	2,619± 1,512	0,730± 0,421	1,482± 0,856	0,123± 0,071	2,466± 1,424	1,921± 0,650	0,903± 0,188	0,512± 0,171	3,513± 2,028

<LQ – Menor que o limite de quantificação; nd – não detectado.

Tabela 13: Resultados das concentrações (ng g⁻¹) de pesticidas no período chuvoso.

Pesticidas	Concentração (ng g ⁻¹) - Período chuvoso															
	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
Carbofurano	0,029± 0,010	<LQ	0,072± 0,023	0,294± 0,043	0,037± 0,007	0,201± 0,116	0,151± 0,133	0,226± 0,190	<LQ	0,099± 0,062	0,078± 0,045	0,060± 0,010	0,128± 0,073	0,072± 0,051	0,169± 0,144	<LQ
Molinato	nd	Nd	nd	0,462± 0,267	0,692± 0,399	5,615± 3,242	0,068± 0,039	0,128± 0,074	NI	NI	0,049± 0,028	0,733± 0,423	1,090± 0,629	NI	1,045± 0,603	nd
Sulfotepe	<LQ	<LQ	nd	0,029± 184,500	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	nd
Dimetoato	124,359± 43,707	533,522± 308,029	0,319± 0,184	319,564± 184,500	127,611± 27,153	358,751± 150,972	129,081± 65,086	332,851± 158,457	65,637± 37,895	365,654± 28,661	111,477± 8,273	230,135± 132,869	165,226± 95,393	32,253± 18,622	214,698± 123,956	170,254± 98,296
Diazinon	nd	nd	0,613	0,871± 0,503	1,484± 0,857	1,663± 0,960	0,314± 0,182	0,876± 0,506	nd	nd	nd	0,326	nd	nd	0,203	nd
Disulfoton	0,623± 0,360	1,797± 1,038	nd	2,062± 1,191	1,479± 0,854	3,945± 0,985	0,733± 0,069	0,039± 0,023	0,720± 0,416	0,761± 0,564	0,724± 0,418	1,037± 0,599	1,213± 0,700	nd	0,770± 0,014	1,330± 0,768
Dementon-S	nd	0,691± 0,399	nd	0,214± 0,024	0,355± 0,205	5,374± 1,614	3,508± 2,026	0,252± 0,145	2,570± 1,484	0,348± 0,201	0,321± 0,186	NI	0,714± 0,412	0,144± 0,083	1,160± 1,121	1,128± 0,652
Methyl Paration	nd	nd	0,029± 0,017	0,664± 0,383	0,798± 0,460	nd	nd	3,192± 1,843	nd	nd	0,686± 0,396	Nd	nd	nd	17,250± 9,959	0,072± 0,042
Fenitrontion	0,217± 0,125	nd	0,114± 0,066	5,568± 3,215	0,815± 0,437	1,164± 1,084	0,871± 0,503	3,744± 3,295	nd	nd	0,427± 0,247	4,025± 1,673	15,851± 9,152	2,484± 1,434	25,539± 16,210	17,822± 10,290
Malation	nd	14,948± 8,630	10,675± 6,163	nd	10,248± 9,731	5,197± 3,001	3,529± 2,324	4,458± 1,848	nd	2,900± 2,161	2,167± 1,251	nd	16,986± 9,807	nd	5,662± 0,550	1,400± 0,808
Fenthion	0,678± 0,011	0,985± 0,195	0,182± 0,105	2,747± 1,586	4,629± 3,392	1,475± 1,243	2,981± 2,690	3,148± 1,788	1,635± 0,667	3,554± 1,335	0,361± 0,352	0,370± 0,198	4,038± 3,812	0,976± 0,564	3,875± 2,237	6,875± 3,969
Paration	0,483± 0,279	1,126± 0,650	0,904± 0,431	0,687± 0,481	0,585± 0,205	2,445± 0,646	0,572± 0,548	0,226± 0,081	nd	2,324± 1,342	2,620± 1,512	0,476± 0,206	0,993± 0,607	nd	nd	0,994± 0,532
Clorpirifós	0,119± 0,063	0,292± 0,169	0,496± 0,287	0,206± 0,110	0,165± 0,096	nd	0,483± 0,279	1,270± 0,733	nd	NI	0,080± 0,046	0,104± 0,008	4,173± 2,409	0,131± 0,075	0,351± 0,036	0,768± 0,444
Endosulfan	2,583± 1,356	1,950± 1,126	4,541± 0,182	1,014± 0,277	1,032± 0,596	0,698± 0,403	0,281± 0,162	6,842± 5,226	0,738± 0,024	0,480± 0,228	1,752± 0,660	1,929± 0,491	14,397± 8,312	0,787± 0,431	1,779± 1,749	0,477± 0,306
Etion	0,721± 0,416	0,558± 0,322	0,614± 0,096	0,290± 0,167	0,585± 0,117	nd	1,973± 1,308	0,215± 0,124	nd	<LQ	0,135± 0,078	0,888± 0,134	1,359± 0,858	<LQ	0,417± 0,342	0,166± 0,096
Bifentrina	0,479± 0,014	nd	0,197± 0,168	0,205± 0,118	nd	nd	0,026± 0,015	nd	5,633± 3,252	0,073± 0,009	0,194± 0,112	0,211± 0,001	NI	0,094± 0,058	0,343± 0,336	nd
Permetrina 1	2,293± 1,543	2,322± 1,340	2,129± 0,725	3,952± 2,282	0,368± 0,213	nd	8,123± 4,690	1,806± 1,043	nd	3,236± 1,868	0,886± 0,166	1,640± 0,816	4,932± 3,899	0,507± 0,293	3,190± 2,630	1,066± 0,534
Permetrina 2	nd	nd	3,051± 2,390	2,146± 1,211	2,732± 0,984	1,835± 1,582	5,284± 3,444	7,873± 4,926	nd	4,631± 2,674	0,436± 0,318	0,668± 0,122	3,854± 2,225	nd	0,171± 0,099	nd
Azoxistrobina	5,530± 1,980	48,133± 46,963	1,775± 0,950	0,683± 0,059	9,774± 8,695	4,054± 3,295	1,359± 0,234	0,569± 0,137	1,504± 0,868	3,492± 0,910	0,896± 0,058	1,416± 0,529	0,855± 0,274	1,018± 0,559	0,670± 0,056	2,877± 1,454

<LQ – Menor que o limite de quantificação; nd – não detectado.

Os pesticidas investigados (organoclorado, organofosforados, carbamato e tiocarbamato, piretróides e estrobilurina) encontravam-se amplamente distribuídos no sedimento de fundo da BHRO, sendo encontrado resíduos em todos os pontos de coleta nos dois períodos sazonais, com exceção do ponto de *background*. A presença de resíduos de pesticidas pode ter relação com as grandes áreas utilizadas da bacia para a produtividade agrícola, por meio da irrigação^{208,264,271}.

Organoclorado

Neste estudo, o único pesticida organoclorado investigado foi o endosulfan, sendo quantificado em todos os pontos de coleta nas duas estações, com concentrações que alcançaram $6,188 \pm 3,573 \text{ ng g}^{-1}$ e $14,397 \pm 8,312 \text{ ng g}^{-1}$ nos períodos seco e chuvoso, respectivamente. Esta variação indica que provavelmente havia uma maior aplicação deste pesticida no período chuvoso, onde a região registra aumento significativo da área plantada em função da cultura em regime de sequeiro. Em estudos realizados no sedimento do rio Kali, Índia, as concentrações de resíduos do endosulfan variaram entre 0,17 a $0,62 \text{ ng g}^{-1}$ ²⁷², em outro trabalho no Rio Ravi, entre a Índia e Paquistão, as concentrações dos resíduos alcançaram 12.680 ng g^{-1} ²⁷³.

O endosulfan é um organoclorado pertencente à classe dos inseticidas e acaricidas, considerado altamente tóxico¹²³. No Brasil, este composto teve o seu banimento nas lavouras de soja e café, em julho de 2013⁹⁴. Os resultados mostram que apesar da proibição ter ocorrido há quatro anos, antes da realização da coleta, resíduos ainda estão presentes nesta bacia hidrográfica, provavelmente, devido à alta persistência desta substância no meio ambiente^{81-83,274} ou ao uso proibido nas culturas da região^{275,276}.

Organofosforados

Entre os pesticidas organofosforados as maiores concentrações de resíduos no sedimento de fundo foram dimetoato, fenintrotion e o malation, nas duas estações de coleta, sendo a maior carga total (Σ todos os pontos) no período chuvoso com $3.624,730 \text{ ng g}^{-1}$, $84,138 \text{ ng g}^{-1}$ e $83,193 \text{ ng g}^{-1}$, respectivamente.

O dimetoato apresentou a maior concentração de resíduos de pesticidas no sedimento nos dois períodos de coleta, com concentrações que alcançaram $249,123 \pm 143,831 \text{ ng g}^{-1}$ no período seco e $533,522 \pm 308,029 \text{ ng g}^{-1}$ período chuvoso. Em

nove pontos do período seco e quatorze no chuvoso apresentaram concentrações acima do limite máximo permitido de 100 ng g^{-1} para solos estabelecido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), que corresponde ao mesmo limite utilizado pela Asia-Pacific Center for Environmental Law (APCEL)²⁷⁷. Em um estudo realizado com sedimento superficial no Golfo do México²⁴⁵, foram encontradas concentrações médias de $78.825,7 \pm 246,0$ de dimetoato. Em outro estudo, Tang et al. (2019)²⁷⁸, na avaliação espaço-temporal os resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de três rios rurais de Guangzhou, China, no período chuvoso as concentrações atingiram 22 ng g^{-1} e 67 ng g^{-1} no período seco. Em avaliação de toxicidade nos sedimentos do rio Liaohe, Ke et al., (2015)²⁷⁹ relataram concentração de 19816 ng g^{-1} . Já Montori et al., (2016)⁵¹ e Ccancapa-Cartagena et al., (2019)²⁸⁰ não detectaram resíduos de dimetoato no sedimento do rio Tibre no Mar Mediterrâneo e rio Turia, respectivamente.

O dimetoato é um importante inseticida com classificação toxicológica II¹²³, que foi introduzido no mercado em 1956²⁸¹ sob a indicação de uso em culturas como as de algodão^{123,282}. É um composto altamente solúvel em água, e na temperatura ambiente é estável em soluções aquosas de pH 2-7, e é instável sob condições alcalinas²⁸³. A Região Oeste da Bahia é constituído por latossolos ácidos²⁸⁴, o que pode justificar as altas concentrações no sedimento de fundo da BHRO.

Estudos mostram que o dimetoato possui alta toxicidade ambiental e indicam possibilidades de danos para organismos aquáticos^{249,285,286} e terrestres^{287,288}, podendo promover efeitos deletérios à fauna da região. Em um estudo realizado com rotíferos de água doce, a toxicidade do dimetoato sob diferentes observações, mostrou que o pesticida apresentou efeitos sobre a natação do rotífero em qualquer concentração, com maiores taxas de inibição na velocidade angular e linear no menor tempo de exposição (11,36 min) e na maior concentração do pesticida (1850 ng L^{-1}), afetando altamente o comportamento alimentar das espécies^{249,285}.

Entre as amostras coletadas, resíduos de fenitrothion foi quantificado no sedimento em dezessete das dezoito amostras no período seco, que alcançaram $11,963 \pm 10,500 \text{ ng g}^{-1}$ e em quatorze no período chuvoso, com até $25,539 \pm 16,210 \text{ ng g}^{-1}$. No sedimento do rio Tibre, Itália central e rio Sarno, sul da Itália, resíduos de fenitrothion não foram detectados^{51,219}. No noroeste da Inglaterra, nos rios Humber a média de concentração do resíduo foi de 17 ng g^{-1} ²⁸⁹. Nasrabadi et al., (2011)²⁹⁰

relataram amostras de sedimento contaminadas por resíduos de fenitrothion com concentrações variando entre 500 a 900 ng g⁻¹.

O fenitrothion é um inseticida e formicida, com classe toxicológica II, introduzido no mercado em 1959, para substituir o parathion, devido ser degradado mais rapidamente e não persistir nas áreas onde são utilizados²⁹¹, porém possuem maior resistência a degradação no sedimento quando comparado com a presença na água²⁹⁰. Em estudos realizados no Paquistão e Sérvia, sobre a distribuição de resíduos de pesticidas no solo mostraram níveis elevados de fenitrothion, que indicam o uso impróprio do pesticida^{292,293}.

A eficácia do fenitrothion é ampla, com aplicação foliar nas culturas de algodão, soja e no armazenamento de milho e trigo¹²³. Além disso, também aplicado ao controle de formigas¹²³, em programas de saúde pública no controle de moscas, mosquitos e baratas²⁹¹.

Utilizado, também, no controle de endemias, resíduos de malathion esteve bem distribuído no sedimento de fundo da BHRO, sendo quantificado em 14 pontos no período seco e 11 no período chuvoso, com concentrações variando entre nd a 11,700±8,048 ng g⁻¹ e nd a 16,986 ±9,807 ng g⁻¹, respectivamente. Em três rios rurais em Guangzhou, na China, no período chuvoso a maior concentração de resíduos de malathion foi de 56 ng g⁻¹ e no período seco não foi detectado²⁷⁸. Já no rio Haraz, Irã, as concentrações variaram de 300 a 800 ng g⁻¹²⁹⁰. Enquanto que nos rios Turia²⁹⁴, Júcar²⁹⁴ e Llobregat²⁹⁵ não foram detectados a presença de resíduos deste pesticida.

No Brasil o malathion é amplamente utilizado devido a sua alta eficiência como inseticida e baixa toxicidade em mamíferos²⁹⁶. Ele possui toxicidade moderada, sendo geralmente utilizado em aplicação foliar em culturas como o algodão, café, soja, frutas e hortaliças¹²³. No Brasil, ele, também, é autorizado no controle de endemias como o *Aedes aegypti* em áreas onde o vetor é resistente a piretróides^{297,298}.

Para o controle do bicudo (*Anthonomus grandis*)²⁹⁹, que afeta o algodão do oeste baiano, Brasil, foram realizados estudos, durante a safra 2012/2013, com aplicação do malathion, onde o mesmo apresentou uma boa eficiência³⁰⁰. Porém, há uma grande preocupação sobre os efeitos em decorrência da exposição deste pesticida, onde no período de 2009 a 2010 houve aproximadamente 100 pedidos de aposentadoria por invalidez na Bahia, devido à intoxicação crônica pelo malathion³⁰¹. Em estudo realizado em Maringá-PR, entre 1994 e 2005 foram registrados 1,5 % de casos de intoxicação,

estando entre a classes dos OPH mais envolvido³⁰². Na ROB, não existe controle de registros sobre casos de intoxicação por pesticidas.

O resíduo de methyl paration apresentou concentrações que alcançaram $12,459 \pm 7,193 \text{ ng g}^{-1}$ no período seco e $17,250 \pm 9,959 \text{ ng g}^{-1}$ no período chuvoso. Babu et al., (2011)³⁰³ relataram concentrações de resíduos de methyl paration variando entre $0,458$ e $3,55 \text{ ng g}^{-1}$ em sedimentos superficiais dos remansos de Kuttanad no sudoeste da costa da Índia. Nos estudos realizados por Ccancapa et al., (2016)⁵⁶ e Ponce-Vélez et. al., (2019)²⁴⁵ as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção. As concentrações máximas permitida para o methyl paration no solo segundo a APCEL (1995), citado pela Embrapa (2004)²⁷⁷ é de 100 ng g^{-1} , sendo maior que as concentrações encontradas neste estudo.

O methyl paration é um inseticida acaricida extremamente tóxico, com ampla aplicabilidade nas culturas de grãos e algodão¹²³. Este pesticida é proibido em alguns países desenvolvidos, mas ainda é amplamente usado em países em desenvolvimento, como o Brasil^{51,304}. Ele pode apresentar persistência no solo que varia de 30 a 100 dias, podendo ser eliminado da fase aquosa com valores de dose letal média de 2 a 22 dias de adsorção na substância orgânica e degradação microbiana³⁰⁵. Em estudo realizados em Maringá-Brazil, o methyl paration foi o segundo inseticida OPH, com maior envolvimento em casos de intoxicação (6,6 %)³⁰².

O paration apresentou concentrações que chegaram a $2,861 \pm 1,411 \text{ ng g}^{-1}$ no período seco e a $2,620 \pm 1,512 \text{ ng g}^{-1}$ no período chuvoso. Maurya e Malik (2016)²⁷², no rio Kali, Índia, relataram que resíduos de paration eram predominantes, com concentrações variando entre $3,23$ e $18,70 \text{ ng g}^{-1}$, onde tais concentrações podem provocar variedade de efeitos deletérios à saúde e reprodução de peixes.

O clorpyrifós apresentou concentrações chegaram a $4,724 \pm 2,733 \text{ ng g}^{-1}$ no período seco e a $4,173 \pm 2,409 \text{ ng g}^{-1}$ no período chuvoso. Nos três rios rurais de Guangzhou, China, as concentrações de resíduos de clorpyrifós alcançaram concentrações de 167 ng g^{-1} no período seco e a 243 ng g^{-1} no período chuvoso²⁷⁸. Montuori, et al., (2016)⁵¹ relatam concentrações variando entre $0,26$ e $32,85 \text{ ng g}^{-1}$ em amostras de sedimento do Rio Tibre e da plataforma continental, Itália Central. No estudo de Ccancapa, et. al., (2016)²⁹⁴, nos rios Túria e Júcar, Espanha, as concentrações médias de resíduos de Clorpyrifós ,entre 2010 e 2012, variaram de $4,28$ a $17,23 \text{ ng g}^{-1}$. Ponce-Velez e Lanza-Espino (2019)²⁴⁵ relatam concentrações $0,165$ e $0,243 \text{ ng g}^{-1}$ na lagoa costeira do Golfo do México.

O clorpirifós é comumente utilizado em culturas de algodão, banana, café e grãos, e também no controle de formigas¹²³. Entre os anos de 2014 e 2016, esta substância estava entre os dez ingredientes ativos mais vendido no Brasil, segundo os dados do IBAMA²⁰. Em estudos realizados com o clorpyrofós, mostram efeitos deletérios associados ao desenvolvimento neurológico de crianças²⁷⁷ e comportamentos autistas a exposições pré-natais³⁰⁶. Segundo a União Européia, o limite máximo de resíduos (LMR) de Clorpyrifós permitido na água potável ¹⁴⁷ é de 0,1 µg L⁻¹ e no Brasil³⁰⁷ é de 30 µg L⁻¹, portanto um limite 300 vezes maior. É importante salientar que não há legislação brasileira para valores máximos permitidos dos pesticidas investigados no solo e/ou sedimento, o que dificulta a realização de monitoramento mais adequado, principalmente, aqueles com alta toxicidade.

O demeton-S, dissulfoton, fenthion, Etion e diazinon, também, foram substâncias organofosforadas investigadas neste estudo, onde os quatros primeiros possuem aplicação na cultura do algodão e o diazinon no controle de pragas na maçã e citros. Estas substâncias foram quantificadas em todas as estações de coletas, com carga total máxima variando entre 8,843 ng g⁻¹ (Etion) a 30,485 ng g⁻¹ (Fenthion) no período seco e 7,782 ng g⁻¹ (Diazinon) a 41,204 ng g⁻¹ (Fenthion) no período chuvoso.

Dentre as várias aplicações dos compostos organofosforados observa-se grande aplicação na cultura do algodão como, por exemplo, no controle do bicudo. Essa praga tem atingido o algodão do oeste da Bahia, onde sugere-se o uso de compostos organofosforados, seguido de outras classes de pesticidas, como os carbamatos³⁰⁸.

Carbamato e Tiocarbamato

As concentrações de carbofurano encontrados neste estudo alcançaram a concentração de 0,282±0,0094 ng g⁻¹ no período seco e de 0,294±0,043 ng g⁻¹ no período chuvoso. Na bacia do Rio Túria, leste da Espanha, Masiá et al., (2015)¹⁶², relataram concentrações de resíduo de carbofurano variando entre de 88,9 a 226 ng g⁻¹. No rio Indus, distrito de Mianwali de Punjab, Paquistão, as concentrações médias dos resíduos foram de 0,069 e 0,081 ng g⁻¹ ³⁰⁹. Já os níveis de carbofurano no Rio Ravi, entre a Índia e Paquistão, foram relatados com concentrações elevadas, variando entre 3760 e 5650 ng g⁻¹ ²⁷³.

O carbofurano é pertencente ao grupo químico metilcarbamato de benzofuranila, com classificação toxicológica I (extremamente tóxico), e possui ação inseticida,

cupinicida, acaricida e nematicida¹²³. Ele possuía uso agrícola autorizado para aplicação no solo nas culturas de algodão, banana, café, feijão e milho, por exemplo, além da aplicação em sementes de algodão, feijão e milho. Porém, em 2017 o seu uso foi proibido, exceto para as culturas de banana, café e cana-de-açúcar que tiveram um período de descontinuação de seis meses¹²³. Em solos mais ácidos a degradação do carbofurano tende a ser mais lenta^{250,310} como, em geral, os apresentados no cerrado baiano³¹¹.

O carbofurano possuía vasta aplicação em culturas agrícolas, como as cultivadas na área da BHRO. Santos & Leite (2016)³¹², em um estudo, avaliaram o potencial de contaminação de águas subterrâneas deste pesticida em latossolo, com plantio de soja, milho e algodão na cidade de Barreiras, Bahia, Brasil, empregando modelos de Fator de Atenuação (FA) e Fator de Retardo (FR). Com os resultados obtidos da mobilidade, o carbofurano foi classificado como moderadamente imóvel, segundo o modelo FR e provável potencial de contaminação das águas subterrâneas com o modelo FA. Desta forma, os resultados mostraram, por meio dos modelos, grande probabilidade de contaminação das águas subterrâneas pela lixiviação do carbofurano, o que pode estar relacionado com as concentrações encontradas no sedimento de fundo da área de estudo devido a sua fácil mobilidade.

Em nota técnica, a Anvisa (2017)³¹³, estabelece que a concentração de 0,15 ng g⁻¹ de carbofurano em alimentos é suficiente para avaliação de risco, com valor máximo permitido para água de 0,5 µg L⁻¹. Desta forma as concentrações encontradas no sedimento de fundo da BHRO pode ser um potencial indicador de risco para a população.

Em comparação com o carbofurano o Molinato teve maior carga de concentração total de resíduos nos sedimentos deste estudo, nos dois períodos de coleta, com concentrações que alcançaram concentrações de 0,719 ± 0,415 ng g⁻¹ no período seco e de 5,615 ± 3,242 ng g⁻¹ no período chuvoso. Tsuda et al. (2009)³¹⁴ relatam resíduos com concentrações que alcançaram a concentração de 7 ng g⁻¹ na área da litorânea do lago Biwa, Japão. No estudo de Navarro-Ortega et al, (2010)³¹⁵ ao longo da bacia do rio Ebro a média de concentração de resíduo de molinato foi de 3,45 ng g⁻¹. Nos estudos realizados por Ccanccapa et al., (2016)²⁹⁴ e Ricart et al., (2010)²⁹⁵ não foram encontrados de resíduos de molinato no sedimento.

O molinato é um tiocarbamato, da classe dos herbicidas com classificação toxicológica II. Ele é utilizado na aplicação em pré e pós-emergência das plantas

infestantes na cultura de arroz, no momento da inundação¹²³. No oeste da Bahia, também, é realizado o plantio de arroz, o que justifica a identificação destas substâncias no período chuvoso, que ocorre no sistema de sequeiro, com 12,6 mil toneladas na safra 2016/2017²⁶¹, período de realização do estudo.

Peritróides e Estrobilurina

Neste estudo foram determinadas as concentrações de resíduos de bifentrina e os isômeros permetrinas 1 e 2. Estes apresentaram concentrações, nos períodos seco e chuvoso, respectivamente, que alcançaram concentrações de $1,444 \pm 0,833 \text{ ng g}^{-1}$ e $5,633 \pm 3,252 \text{ ng g}^{-1}$ para bifentrina, $6,948 \pm 4,011 \text{ ng g}^{-1}$ e $8,123 \pm 4,690 \text{ ng g}^{-1}$ para o permetrina I e para o permetrina II de $8,536 \pm 1,868 \text{ ng g}^{-1}$ e $7,873 \pm 4,690 \text{ ng g}^{-1}$. Em estudo realizado por Domagalski, et al. (2010)³¹⁶, em sedimentos de rios do Vale de San Joaquin, Califórnia, EUA, as concentrações de resíduos de bifentrina e permithin variaram, respectivamente, entre nd a $15,8 \text{ ng g}^{-1}$ e nd a 108 ng g^{-1} . Em outro estudo realizado em leitos de rios urbanos e agrícolas, nos Estados unidos, as concentrações de resíduos alcançaram, respectivamente, $14,8 \text{ ng g}^{-1}$ e $30,1 \text{ ng g}^{-1}$ para o bifentrina e para o permetrina 180, 1 ng g^{-1} e $10,83 \text{ ng g}^{-1}$ ³¹⁷.

Neste estudo as concentrações dos resíduos de piretróides foram maiores no período chuvoso, podendo ser justificado pelo período de safra, com aplicação foliar nas culturas de algodão, feijão e soja e os permetrinas 1 e 2 nas culturas de algodão, café, milho e soja¹²³.

A difusão do *cis* e *trans* do Permetrin em sedimentos de fundo, mostra maiores perdas de *trans*-permetrina sob condições de incidência de luz natural, que também pode ter resultado de atividade biológica aumentada na superfície do sedimento em comparação ao *cis*³¹⁸. Em estudo realizado em bacias Ibéricas (Espanha), sobre a bioacumulação de piretróides em peixes os isômeros *cis* estavam presentes em maior proporção do que o *trans*. Neste mesmo estudo o bifentrin foi identificado em todas amostras coletadas³¹⁸.

O azoxistrobina, fungicida com vasta aplicação em plantações agrícolas da BHRO foi o analito quantificado em todos os pontos, com exceção do PB. As concentrações dos resíduos variaram entre $0,044 \pm 0,025 \text{ ng g}^{-1}$ e $3,513 \pm 2,028 \text{ ng g}^{-1}$ no período seco e entre $0,073 \pm 0,042 \text{ ng g}^{-1}$ a $48,133 \pm 46,963 \text{ ng g}^{-1}$ no período chuvoso. No

delta do rio Vermelho, Vietnã, a concentração média foi de $21,0 \pm 8,1 \text{ ng g}^{-1}$. Em sedimentos dos lagos da barragem localizados na Trácia, parte da região de Mármara na Turquia, Tokatlı (2020)³¹⁹ relata concentrações de resíduos de azoxistrobina variando entre 1,43 a $56,14 \text{ ng g}^{-1}$. Em estudo realizado por Ccancapa-Cartagena et al., (2019)²⁸⁰ não foram detectados resíduos de azoxistrobina no sedimento.

O azoxistrobina tem sido uma alternativa para as doenças fúngicas provocadas no algodão, que podem culminar na perda de 30% da produtividade^{320,321}. Os trabalhos relatam que o azoxistrobin combinado ou não com outros fungicidas tem sido eficiente no controle da doença, elevando a produtividade³²⁰, porém, não há estudo sobre o seu destino final.

Ele possui uma toxicidade moderada, mas que pode trazer sérios danos ao ambiente como a reprodução e formação das espécies aquáticas^{322,323}. No estudo realizado por Smalling, et al., (2013)³²⁴, no estuário do litoral central da Califórnia, mostrou frequente detecção de azoxistrobin em água, sedimento e peixes. A exposição parental de peixes ao Azoxistrobin, em concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$, aumenta a mortalidade, taxa de malformação, taxa de eclosão e menor comprimento total do corpo, levando a toxicidade reprodutiva³²³, onde os efeitos podem ser piores se os descendentes forem continuamente expostos ao pesticida semelhante aos seus pais. A exposição a azoxistrobina impacta diretamente o fígados de peixes adultos e compromete a formação sistema reprodutivo³²². As elevadas concentrações encontras no sedimento de fundo da BHRO pode estar afetando o desenvolvimento de espécies de peixes da bacia.

A alta frequência de pesticidas identificados ao longo da BHRO mostra que uma grande distribuição das substâncias, sendo necessário a realização de monitoramento contínuo nesta e em outras matrizes ambientais.

CONCLUSÃO

O estudo mostrou que a BHRO apresenta níveis elevados de contaminantes emergentes (pesticidas), estando relacionado, principalmente, com a lixiviação de áreas agrícolas que transporta por meio do sedimento estas substâncias e se acumulam. Destes, destaca-se o dimetoato com concentrações elevadas nos períodos de seca e chuva, sendo também encontrado no ponto de Background, com menor concentração. Desta forma, torna-se necessário a realização de políticas ambientais para a redução

destes compostos, pois os altos níveis encontrados elevam os riscos para o meio ambiente e a saúde humana.

5.2 AVALIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DE ONDAS, EXTREMO OESTE DA BAHIA, BRAZIL

INTRODUÇÃO

A região do extremo oeste da Bahia é uma das principais produtoras de commodities agrícolas do Brasil. Esta região apresenta características ambientais favoráveis à atividade agrícola de extensão, como topografia plana, solos profundos adequados à mecanização e disponibilidade de água das chuvas, dos rios e do subsolo³²⁵. Segundo o 1º levantamento da safra dos anos 2019/2020, a produção agrícola nessa região foi de aproximadamente 9,1 milhões de toneladas de grãos, dos quais 2,5 milhões de hectares foram plantados sobre o bioma cerrado, representando 3,7 % da produção nacional^{326,327}. Para garantir sistemas com a máxima produtividade e qualidade, o modelo de manejo atual faz uso intensivo de defensivos agrícolas como fertilizantes químicos e pesticidas.

Os pesticidas pertencem a uma classe de produtos químicos ou agentes biológicos utilizados para controlar qualquer tipo de organismo vivo que seja incômodo ou prejudicial à saúde humana ou interesse econômico^{52,54,55,243}. Com base nas estruturas químicas, essas substâncias podem ser classificadas como orgânicas e inorgânicas^{62,63,246}, sendo que as orgânicas são identificadas a partir dos principais grupos funcionais presentes na molécula como a presença dos grupamentos fosfato presentes nas moléculas de organofosforados e átomos de cloro ligados a cadeias carbônicas para os organoclorados.

Desta forma, os pesticidas organoclorados são moléculas que possuem em sua estrutura múltiplos átomos de cloro³²⁸, sendo altamente lipofílicos, o que significa que podem se acumular em corpos de animais até atingirem níveis letais, ou podem concentrar-se em etapas sucessivas da cadeia alimentar^{329,330}. Os seres humanos são expostos a esses contaminantes por meio dos alimentos³³¹⁻³³⁴, água³³⁴⁻³³⁶ e atmosfera^{335,337-339}, tornando-se uma ameaça para a saúde pública^{66,84,337,340}, uma vez que estudos apontam que a exposição a essa classe de pesticidas podem ter consequências oncogênicas³⁴¹, mutagênicas³⁴² e teratogênicas³⁴³,

Além disso, os pesticidas organoclorados e seus metabolitos são extremamente estáveis, o que significa que podem persistir inalterados no meio ambiente por muitos

anos³⁴⁴. Um exemplo é o DDE (4,4'- diclorodifenildicloroetileno), metabólito do DDT (4,4-diclorodifeniltricloroetano), com meia-vida média de 20 anos no solo⁸¹⁻⁸³. Essa característica faz com que, após sua utilização, sejam gerados resíduos em diversos compartimentos ambientais⁴¹⁻⁴⁴.

O solo é o principal depósito de pesticidas, devido a aplicação direta sobre esse recurso. Sua mobilidade e persistência irão depender das características físico-químicas do local depositado, como matéria orgânica, minerais, pH e temperatura⁴⁸. A dispersão dos resíduos de pesticidas no solo pode ocorrer de várias maneiras, incluindo lixiviação pelas chuvas, que ao chegar as redes de drenagem, deposita no sedimento de fundo^{312,345-347}.

Nos sistemas aquáticos o sedimento de fundo é um potencial acumulador de poluentes³⁴⁸⁻³⁵⁰, devido à baixa solubilidade em água^{351,352}. A qualidade dos recursos hídricos é afetada pela qualidade do sedimento e pelo processo de equilíbrio estabelecido por ambos, sendo disponibilizados para a coluna d'água devido a mudanças em parâmetros como pH, potencial redox ou ação de microrganismos⁷⁵. Desta forma, o estudo do sedimento de fundo pode ser uma importante fonte de informações sobre a origem dos pesticidas organoclorados em bacias hidrográficas, mesmo que a sua produção e utilização tenham sido proibidas, fornecendo registros valiosos acerca do mecanismo de distribuição destas espécies no meio ambiente e avaliar os riscos potenciais ao ambientais^{180,353}.

As características indesejáveis de persistência, bioacumulação e biomagnificação dos compostos organoclorados, levaram a uma redução drástica em seu uso e sua substituição por produtos químicos menos persistentes. Assim, após a Convenção de Estocolmo, em 2001 vários inseticidas organoclorados foram proibidos ou tiveram seu uso restrito, sendo que na União Europeia e nos EUA nenhum está atualmente autorizado para utilização agrícola³⁵⁴. Na África e na Ásia, ainda são usados para combater malária⁸². No Brasil, a Portaria N° 329 de 02 de setembro de 1985 proibiu o uso de substâncias organocloradas em todo o território nacional, porém ainda poderiam ser utilizadas em casos dominos sanitários de saúde pública ou na agricultura, em situações de emergência⁹². Em 1989, foi publicado a Lei N° 7.802, que entre outras disposições, proíbe o registro de produtos com características teratogênicas, carcinogênicas ou mutagênicas, que provoquem distúrbios hormonais e danos ao aparelho reprodutor, nos quais não há antídoto ou tratamento eficaz⁹³. Todavia, substâncias como endosulfan foi totalmente banido apenas em julho de 2013⁹⁴.

Apesar do uso ter sido proibido desde 1985 das substâncias organocloradas, muitos agricultores do Brasil mantiveram em sua posse estoques desses produtos, podendo haver o seu uso até os dias atuais, principalmente, em culturas anuais como a soja, o milho e o algodão, provocando sérios danos à saúde humana e de animais, e com risco potencial para a contaminação do solo, rios e lençóis freáticos³⁵⁵. Estudos recentes demonstram que mesmo com a proibição, seguem sendo utilizados de maneira clandestina na agricultura. Outra possível fonte dessas substâncias pode ser a produção de outros pesticidas como, dicofol que contém impurezas de DDT, tendo sido adicionado à lista de POPs (Poluentes Orgânicos Persistentes) da Convenção de Estocolmo somente em 2019^{356,357}. Segundo dados do sistema Aliceweb, do MDIC (Ministério do Desenvolvimento da Indústria e Comércio), entre 1998 e 2017, o Brasil importou cerca de 26,8 mil toneladas de produtos e/ou mercadorias que continham substâncias organocloradas, sendo 2,6 mil toneladas de dicofol³⁵⁸.

A proibição ou restrição foram criadas devido a persistência destes compostos no ambiente, pois entram no organismo humano através dos alimentos, água e ar, por exemplo, tornando-se uma ameaça para a saúde pública⁸⁴. As fontes da maioria dos pesticidas organoclorados estão relacionados ao setor agrícola, podendo ser distribuído para vários locais por meio do transporte atmosférico, que provavelmente estão em uso ou de volatilização de estoque, já que são classificados como poluentes transfronteiriços e submetidos a transporte de longo alcance de origem para regiões remotas⁹⁷. Esta capacidade de ser transportável para longas distâncias pode provocar a contaminação ambiental em diferentes partes do mundo e, conseqüentemente, ao homem.

Na área da bacia hidrográfica do rio de Ondas (BHRO), as atividades agrícolas apresentaram um crescimento de 540 % entre os anos de 1985 e 2015, provocando mudanças significativas no meio ambiente, que com o uso intenso de pesticidas, resíduos podem estar chegando as redes de drenagem e depositados no fundo dos rios²⁶. Neste contexto este trabalho teve como objetivo avaliar a distribuição espaço-temporal de resíduos de pesticidas organoclorados em amostras de sedimento de fundo da bacia hidrográfica do rio de Ondas (BHRO). Para tanto, foi aplicado uma técnica de extração sólido-líquido e desenvolvido um método para quantificação das substâncias por cromatografia gasosa com detector de massas (CG-MS).

MATERIAIS E MÉTODO

Caracterização da Área de Estudo

A Bacia Hidrográfica do Rio de Ondas está localizada no Extremo Oeste da Bahia compreendendo as áreas territoriais das cidades de Barreiras, Luís Eduardo Magalhães e São Desidério. Inclui quatro principais: Rio de Ondas, Rio Borá, Rio de Pedras e Rio Veredas de Lajes, conforme Figura 7.

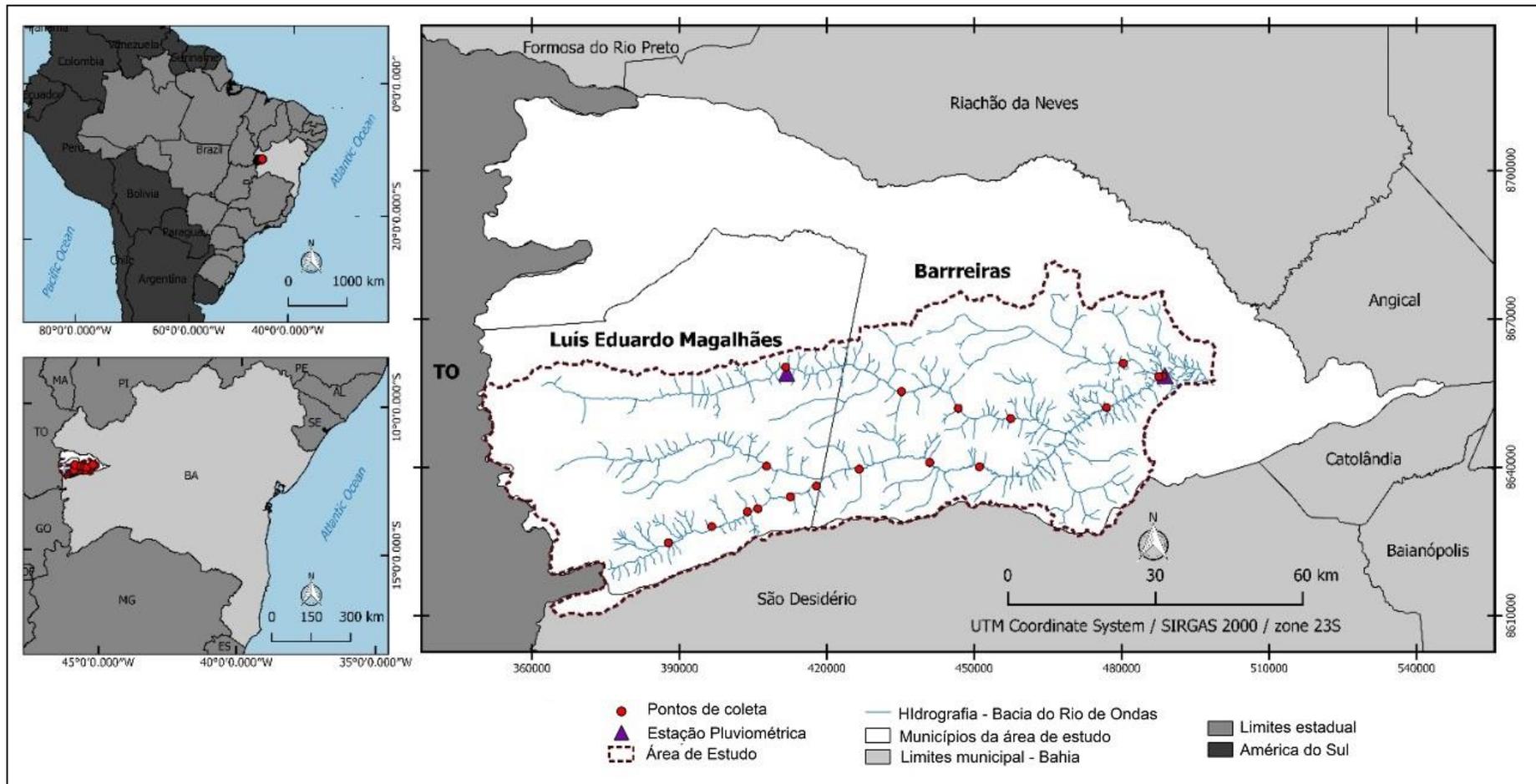


Figura 7: Localização (P01 a P17, e PB) das amostras de sedimento coletadas ao longo dos rios Ondas, Borá, Pedras e Veredas de Lajes, na bacia hidrográfica do Rio Ondas (BHRO).

As condições climáticas dessa região possuem uma variação de úmido, úmido a subúmido e seco a subúmido, proporcionando duas estações bem definidas durante o decorrer do ano, de novembro a abril, chuvosa a quente e de julho a setembro, seca e temperaturas amenas. Nos meses úmidos ocorre, em média, quase toda precipitação total anual (94%), restando apenas 6% para estação seca, favorecendo a maior parte do período de plantio na estação chuvosa³⁵⁹. O padrão de drenagem da bacia possui variação de primeira à quarta ordem com 459 (quatrocentos e cinquenta e nove) canais, sendo que 372 são de primeira ordem²⁷. A quantidade de canais de primeira ordem indica que o lençol freático não é muito profundo, favorecendo a agricultura irrigada, a criação de gados e outras atividades.

Coleta de amostras

As campanhas de amostragens foram realizadas nos anos de 2017 (chuvoso) e 2018 (seco), em 18 pontos ao longo do Rio de Ondas e seus afluentes (Figura 7). As amostras de sedimento de fundo (~1,0 Kg) foram coletadas em profundidade de 10-15 cm, com o uso de uma garra Van Veen de aço inoxidável e armazenados em sacos plásticos (tipo zip), lacrados e acondicionados em caixa de isopor com gelo até a chegada ao laboratório onde foram secas em temperatura controlada (aproximadamente 60 °C)²¹⁹. Após a secagem, as amostras foram desagregadas e peneiradas em sua fração menor que 250 µm para a retirada de fragmentos de plantas, pedregulhos e objetos maiores. A fração de passagem foi armazenada em recipientes de vidro sob refrigeração abaixo de -12 ° C até a realização das análises. No momento da extração, as amostras de sedimento foram retiradas do freezer. Uma alíquota de 5,0 g foi adicionada com uma solução extratora metanol:diclorometano (85:15, v/v) de 15,0 mL e agitados em vortex por 20 minutos, seguida de centrifugação por 5 minutos, os extratos orgânicos foram evaporados por fluxo de nitrogênio e ressuspensos em hexano³⁶⁰. Os solventes orgânicos diclorometano, hexano e tolueno da Sigma-Aldrich e metanol da Mallinckrodt Chemicals, todos, grau HPLC.

Procedimento cromatográfico

A determinação dos 18 resíduos pesticidas (α - HCH, γ - HCH, β - HCH, δ - HCH, Heptacloro, aldrin, Heptacloro Epóxido, endosulfan α , 4,4'-diclorodifenildicloroetileno (DDE), dieldrin, endrin, endosulfan β , 4,4'-

diclorodifeniltricloroetano (DDD), endrin aldeído, endosulfan sulfato, 4,4-diclorodifeniltricloroetano (DDT), endrin cetona e Metoxicloro.) foi realizada por cromatografia gasosa com detector de massas, modelo GCMS – QP2020 (Shimadzu, Japão) com coluna cromatográfica DB-5 (5 % fenil, 95 % metilsiloxano, 25 m x 0.25 mm I.D., 0,25 µm de espessura do filme) e hélio ultrapuro (99,999 %) foi utilizado como gás de arraste, a uma taxa de fluxo de 1,00 mL min⁻¹ e modo de injeção selecionado foi o splitless com volume de injeção de 1,00 µL.

As análises foram realizadas com a programação de temperaturas do injetor e do detector de 300,0 °C e a temperatura da coluna ajustada em 100,0 °C (permanecendo por 4,00 min), em seguida aumentando para 200,0 °C a 15,0 °C min⁻¹ (permanecendo por 0,50 min), aumentando até 230,0 °C a 2,0 °C min⁻¹ (permanecendo por 3,00 min) e, por último, aquecendo até 280,0 °C a 15,0 °C min⁻¹, obtendo um tempo total de análise de 32,50 minutos. A temperatura da fonte de íons foi de 300,0 °C e a energia de impacto de elétrons de 1,5 kV. A detecção e a identificação de cada resíduo de pesticida foram realizadas utilizando pelo menos três íons para a confirmação de cada analito, conforme Tabela 14, sendo considerado a razão dos íons da amostra de até 30 % dos padrões de calibração.

Tabela 14: Íons de identificação de pesticidas e seus respectivos tempos de retenção

Pesticidas	Íon Precursor (m/z)	Íons Secundários (m/z)	Tempo de retenção (min)
α-HCH	183	109/146/148	11,957
γ-HCH	219	109/146/148	12,503
β-HCH	183	109/146/148	12,657
δ-HCH	183	109/146/148	13,194
Heptacloro	272	235/237	14,474
Aldrin	293	221/255/257	15,553
Heptacloro epóxido	353	263/317	16,955
α-Endosulfan	339	266/301/337	18,415
DDE	318	246/316	19,44
Dieldrin	277	204/239/241	19,57
Endrin	281	243/245/279	20,607
β-Endosulfan	339	195/229/267	21,06
DDD	235	165/199	21,522
Endrin aldeído	345	279/341/342	22,053
Endosulfan sulfato	387	252/254/289	23,317
DDT	235	165/199	23,56
Endrin cetona	317	243/279/281	26,043
Metoxicloro	227	141/153/181	27,202

Método de Validação

A validação do método foi realizada com o uso do padrão analítico mix pesticidas organoclorados (EPA Apêndice IX, 46960-U) alfa-HCH (99,9 %), gama-HCH (99,7 %), beta-HCH (99,4 %), Heptacloro (99,9 %), delta-HCH (99,9 %), aldrin (99,5 %), Heptacloro-epóxido (99,9 %), endossulfan alfa (97,8 %), 4,4'-DDE (98,5 %), dieldrin (99,9 %), endrin (99,9 %), 4,4'-DDD (97,6 %), endossulfan beta (99,9 %), 4,4'-DDT (98,2 %), endrin aldeído (98,4 %) e Metoxicloro (99,9 %) adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Os parâmetros utilizados para a validação foram: seletividade, efeito de matriz, linearidade, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), repetibilidade, precisão intermediária e exatidão.

A validação do método foi realizada com o uso do, padrão de mistura de pesticidas organoclorados de alta pureza (Apêndice IX da EPA, 46960-U) (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA): α -HCH (99,9%), γ - HCH (99,7%), β -HCH (99,4%), δ -HCH (99,9%), heptacloro (99,9%), aldrina (99,5%), epóxido de heptacloro (99,9%), α -endossulfan (97,8%), DDE (98,5%), dieldrin (99,9%), endrin (99,9%), DDD (97,6%), β -endossulfan (99,9%), DDT (98,2%), endrin aldeído (98,4%) e metoxicloro (99,9%) . Os parâmetros utilizados para a validação foram: seletividade, efeito de matriz, linearidade, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), repetibilidade, precisão intermediária e exatidão.

A seletividade foi avaliada pela comparação dos picos obtidos na separação utilizando os padrões analíticos com concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, confirmada no cromatograma da Figura 8, onde o tempo de retenção (t_R) de cada analito monitorado é observado de acordo com sua relação massa-carga (m/z) nos espectros de massa de ionização de elétrons (EI). Curvas analíticas dos dezoito analitos foram construídas na faixa linear entre $0,5$ e $20 \mu\text{g L}^{-1}$, e então seu LOQ e LOD foram estimados, utilizando o desvio padrão da regressão da curva, conforme mostrado na Tabela 15. Valores baixos de LOD e LOQ foram obtidos devido à etapa de pré-concentração do analito. As concentrações de analito em extratos de amostra obtidos acima da faixa de trabalho foram adequadamente diluídas²²⁵. Os cálculos da área média do pico, desvio padrão relativo (DPR, em%), equação da curva analítica, coeficiente de correlação (r) e intervalo linear também foram calculados para cada analito. O efeito da matriz foi avaliado comparando a curva analítica obtida por calibração externa com padrões analíticos com outra construída pela fortificação da amostra do ponto de fundo (BP)

com o analito, ambos preparados na mesma faixa de concentração, na qual não houve alterações relevantes no instrumental respostas dos analitos foram observadas²⁶⁸. Foi utilizado o software Action Stat (versão 3.7) acoplado ao Excel 2013, considerando nível de significância de 5% para todas as análises estatísticas²⁶⁹.

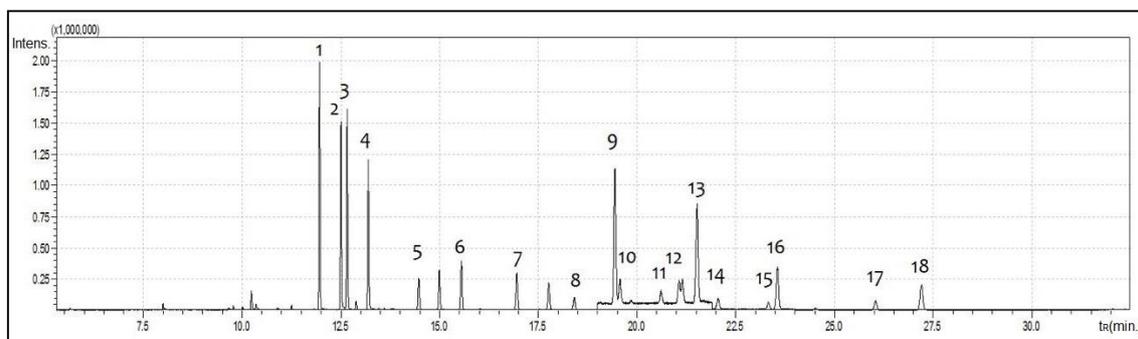


Figura 8: Cromatograma dos analitos para uma solução de 100 µg L⁻¹ do padrão de 2000 µg mL⁻¹, com a identificação dos tempos de retenção tR (1. α-HCB; 2. γ-HCB; 3. β-HCB; 4. δ-HCB; 5. Heptacloro; 6. Aldrin; 7. Heptacloro hepóxido; 8. α-Endosulfan I; 9. DDE. 10. Dieldrin; 11. Endrin; 12. β-Endosulfan; 13. DDD; 14. Endrin aldeído; 15. Endosulfan sulfato; 16. DDT; 17. Endrin cetona; 18. Metoxicloro).

Tabela 15: Parâmetros analíticos de desempenho do método cromatográfico proposto para a determinação de dezoito resíduos de pesticidas organoclorados em sedimentos de fundo da bacia hidrográfica do Rio de Ondas.

Pesticidas	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)	Coeficiente de correlação (r)	Repetibilidade (n = 3)				Precisão intermediária (n = 10)				REC (%)
				0,100 ng g ⁻¹	0,200 ng g ⁻¹	1,000 ng g ⁻¹	2,000 ng g ⁻¹	0,02 ng g ⁻¹	0,050 ng g ⁻¹	0,600 ng g ⁻¹	1,500 ng g ⁻¹	
α-HCH	0,003	0,010	0,9998	0,03%	0,00%	0,48%	0,97%	15%	NA	15%	14%	90
γ-HCH	0,008	0,025	0,9995	0,01%	0,02%	0,02%	0,01%	NA	14%	14%	13%	117
β-HCH	0,006	0,021	0,9995	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	NA	11%	13%	10%	82
δ-HCH	0,008	0,026	0,9992	0,02%	0,04%	0,02%	0,01%	NA	14%	12%	13%	106
Heptacloro	0,006	0,020	0,9995	0,03%	0,01%	0,01%	0,01%	NA	18%	12%	13%	106
Aldrin	0,007	0,023	0,9993	0,03%	0,02%	0,02%	0,00%	NA	10%	10%	14%	105
Heptacloro epóxido	0,009	0,029	0,9995	0,02%	0,01%	0,02%	0,00%	NA	16%	13%	14%	113
α-Endosulfan	0,008	0,028	0,9994	0,05%	0,12%	0,04%	0,01%	NA	16%	10%	13%	113
DDE	0,004	0,015	0,9997	0,06%	0,04%	0,03%	0,03%	23%	NA	14%	15%	107
Dieldrin	0,005	0,015	0,9998	0,04%	0,03%	0,02%	0,01%	23%	NA	15%	16%	106
Endrin	0,007	0,024	0,9995	0,13%	0,05%	0,03%	0,02%	NA	23%	16%	16%	84
β-Endosulfan	0,004	0,015	0,9998	0,04%	0,12%	0,03%	0,00%	25%	NA	15%	14%	89
DDD	0,007	0,025	0,9992	0,01%	0,04%	0,02%	0,02%	NA	22%	17%	14%	118
Endrin aldeído	0,007	0,023	0,9995	0,13%	0,02%	0,01%	0,00%	NA	21%	16%	12%	100
Endosulfan sulfato	0,007	0,023	0,9994	0,11%	0,02%	0,04%	0,02%	NA	20%	12%	13%	107
DDT	0,011	0,036	0,9990	0,05%	0,04%	0,02%	0,02%	NA	24%	16%	14%	114
Endrin cetona	0,005	0,017	0,9994	0,01%	0,03%	0,01%	0,01%	14%	NA	15%	13%	103
Metoxicloro	0,009	0,031	0,9994	0,04%	0,04%	0,01%	0,02%	NA	16%	14%	15%	113

LD – limite de detecção; LQ – limite de quantificação; REC – recuperação; NA – Não aplica.

A precisão e exatidão estavam de acordo com os valores recomendados pela Association of Official Analytical Chemists²²⁰. O maior valor de RSD obtido para a repetibilidade foi de 0,97% para α -HCH a 2.000 ng g⁻¹. Para a precisão intermediária, RSD variou de 10% (para aldrin a 0,050 e 0,600 ng g⁻¹ e α -endosulfan a 0,600 ng g⁻¹) a 25% (para β -endosulfan a 0,050 ng g⁻¹). As extrações de pesticidas dos sedimentos de fundo obtiveram boa recuperação, variando de 73 a 126% para β -endosulfan e γ -HCH, respectivamente. Portanto, a recuperação percentual obtida usando o procedimento analítico proposto pela adição de uma quantidade conhecida de cada analito à amostra indica que o método é eficiente para quantificar pesticidas em concentrações traço^{220,227}.

Todos os procedimentos experimentais foram realizados para garantir a qualidade dos resultados analíticos obtidos para a análise do sedimento de fundo, incluindo rigorosas etapas de lavagem e limpeza para evitar contaminação; monitoramento dos níveis de branco de solventes, equipamentos e outros materiais; recuperação de soluções padrão fortificadas; monitoramento da resposta e linearidade do detector de massa; e análise de amostras fortificadas com os respectivos padrões analíticos. Todos os procedimentos experimentais foram realizados para garantir a qualidade dos resultados analíticos obtidos para a análise do sedimento de fundo, incluindo rigorosas etapas de lavagem e limpeza para evitar contaminação; monitoramento dos níveis de branco de solventes, equipamentos e outros materiais; recuperação de soluções padrão fortificadas; monitoramento da resposta e linearidade do detector de massa; e análise de amostras fortificadas com os respectivos padrões analíticos.

Processamento de Imagens

As amostras foram georreferenciadas utilizou-se o GPS - *Global Positioning System*, *GPS etrex legend*, da GARMIN, para coleta das coordenadas geográficas. Os dados foram processados no Sistema de Informação Geográfica - SIG, utilizando o *software* QGIS 2.18.28, com base cartográfica contendo arquivos *shapefiles*, hidrografia e divisão territorial³⁶¹⁻³⁶³

Os mapas de interpolação foram gerados a partir dos pontos georreferenciados das coletas das amostras P1 a P17 e PB, aplicando o método de Ponderação pelo Inverso de Distancia – IDW (*Inverse Distance Weighting*), no QGIS. A interpolação espacial é o processo de utilização de pontos com valores conhecidos para estimar os valores em outros pontos desconhecidos. No método IDW de interpolação as amostras de pontos são

passadas durante a interpolação de acordo com a influência de um ponto relativo a outro declinada com a distância a partir de um ponto desconhecido que você quer criar³⁶⁴, baseada na distância ponderada de um ponto amostral³⁶⁵.

Para Jacob (2006)³⁶⁶ o IDW é um método interpolador que é exato, pode ser adequado para uma visualização ou interpretação da interpolação de uma superfície analisada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Concentração e distribuição sazonal de OCLs

O procedimento otimizado foi aplicado à análise de 36 (trinta e seis) amostras de sedimento de fundo, coletadas em 18 (dezoito) pontos distintos ao longo da BHRO, em dois períodos de coleta (seco e chuvoso). Nas análises as concentrações totais variaram de 3,242 (P02) a 12,052 ng g⁻¹ (P17) e 0,313 (P14) a 30,861 ng g⁻¹ (P13), nos períodos seco e chuvoso, respectivamente, sendo o período chuvoso com as variações de concentrações mais elevadas para algumas substâncias, como observa-se nos resultados individuais obtidos para cada ponto nas Tabela 16 e 17. Os bons índices pluviométricos que ocorrem entre os meses de outubro e março favorecem a produtividade e, conseqüentemente, um maior uso de agroquímicos, com aumento da geração de resíduos que são lixiviados para redes de drenagem³⁶⁷. No Brasil os pesticidas investigados têm o uso proibido para fins agrícolas, em sua maioria, desde 1985. Assim, as concentrações detectadas nas amostras de sedimento deste estudo podem ser devido ao acúmulo histórico nas áreas estudadas, mas podem ter relação também com o uso ilegal, já que concentrações mais elevadas foram encontradas no período de plantio^{355,356,368,369}. Em 2014, níveis acima do máximo permitido foram encontrados de dieldrin e heptacloro em amostras de água para consumo humano³⁷⁰. Outra possibilidade é a deposição atmosférica quando utilizado para combater doenças transmitidas por insetos em áreas urbanas³⁷¹.

Tabela 16: Resultados da determinação de dezoito resíduos de pesticidas organoclorados (ng g⁻¹) em sedimentos de fundo da BHRO durante o período seco.

Pesticidas	Concentração (ng g ⁻¹) no period seco																		
	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	PB	LQ
α-HCH	3.722 ±3.546	0.208 ±0.120	2.550 ±2.453	4.163 ±4.153	1.040 ±0.712	0.345 ±0.199	0.223 ±0.129	0.100 ±0.058	0.111 ±0.064	0.130 ±0.075	0.044 ±0.026	1.230 ±0.710	1.697 ±0.980	0.664 ±0.346	1.155 ±0.331	0.344 ±0.199	0.197 ±0.114	ND	0.017
γ-HCH	ND	<LQ	ND	<LQ	1.376 ±1.343	0.038 ±0.022	0.028 ±0.016	<LQ	0.035 ±0.020	0.031 ±0.018	0.065 ±0.038	0.048 ±0.028	3.930 ±3.910	0.360 ±0.362	0.168 ±0.110	ND	0.744 ±0.738	ND	0.018
β-HCH	0.824 ±0.661	<LQ	0.067 ±0.039	1.097 ±1.090	0.389 ±0.224	1.060 ±0.612	0.986 ±0.375	0.155 ±0.089	<LQ	<LQ	0.027 ±0.016	0.397 0.229	ND	0.141 ±0.081	0.198 ±0.165	0.041 ±0.024	2.983 ±2.601	<LQ	0.025
δ-HCH	0.222 ±0.128	0.239 ±0.143	0.385 ±0.222	0.163 ±0.094	<LQ	1.352 ±0.780	0.401 ±0.349	0.123 ±0.071	0.362 ±0.209	0.082 ±0.047	0.570 ±0.329	0.979 ±0.565	0.581 ±0.336	0.254 ±0.146	2.920 ±2.546	0.112 ±0.064	1.211 ±0.852	ND	0.012
Heptacloro	1.664 ±0.143	1.310 ±0.418	3.727 ±2.152	5.791 ±4.700	2.748 ±1.587	4.242 ±2.449	2.156 ±1.551	3.165 ±1.827	2.627 ±1.517	1.732 ±1.000	3.676 ±2.123	4.427 ±2.556	0.469 ±0.271	3.682 ±2.126	4.355 ±2.875	2.308 ±1.333	3.887 ±2.244	ND	0.020
Aldrin	0.122 ±0.071	0.029 ±0.018	0.135 ±0.078	<LQ	0.054 ±0.039	ND	0.025 ±0.026	0.051 ±0.029	ND	<LQ	<LQ	0.054 ±0.035	<LQ	<LQ	0.434 ±0.251	<LQ	<LQ	ND	0.014
Heptacloro epóxido	0.062 ±0.073	<LQ	0.061 ±0.066	0.263 ±0.152	0.039 ±0.017	ND	ND	<LQ	ND	ND	0.140 ±0.081	0.103 ±0.060	0.062 ±0.011	0.193 ±0.111	0.102 ±0.063	<LQ	<LQ	ND	0.012
α-Endosulfan	0.084 ±0.118	ND	ND	ND	0.064 ±0.037	ND	ND	0.015											
DDE	0.027 ±0.036	ND	<LQ	0.019 ±0.028	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	ND	<LQ	0.025 ±0.014	0.032 ±0.012	<LQ	0.016 ±0.024	0.019 ±0.011	0.062 ±0.018	ND	0.016
Dieldrin	0.199 ±0.144	0.114 ±0.100	0.067 ±0.045	0.040 ±0.004	5.773 ±5.741	0.085 ±0.076	0.117 ±0.065	0.093 ±0.054	0.184 ±0.106	0.028 ±0.011	0.035 ±0.019	0.197 ±0.114	0.294 ±0.259	0.053 ±0.009	0.064 ±0.088	0.081 ±0.047	0.091 ±0.062	ND	0.020
Endrin	0.636 ±0.436	0.168 ±0.041	0.138 ±0.122	0.078 ±0.056	0.089 ±0.051	0.300 ±0.223	0.288 ±0.270	0.585 ±0.338	0.071 ±0.041	0.372 ±0.215	0.152 ±0.088	0.357 ±0.206	ND	0.219 ±0.126	0.192 ±0.206	0.158 ±0.091	0.433 ±0.250	ND	0.024
β-Endosulfan	0.042 ±0.017	0.043 ±0.025	0.062 ±0.010	0.071 ±0.071	0.109 ±0.115	0.048 ±0.021	<LQ	0.061 ±0.053	0.063 ±0.036	<LQ	0.614 ±0.595	0.136 ±0.079	0.153 ±0.110	0.043 ±0.010	0.218 ±0.018	0.022 ±0.029	1.598 ±1.583	ND	0.012
DDD	ND	ND	0.088 ±0.064	<LQ	0.032 ±0.024	ND	<LQ	0.057 ±0.033	ND	ND	0.132 ±0.143	0.045 ±0.026	0.029 ±0.040	ND	<LQ	ND	ND	ND	0.012
Endrin aldeído	0.129 ±0.075	0.053 ±0.031	0.056 ±0.015	ND	ND	0.064 ±0.061	0.228 ±0.204	0.432 ±0.292	0.033 ±0.033	0.214 ±0.227	0.090 ±0.052	0.178 ±0.097	0.144 ±0.083	0.079 ±0.045	0.135 ±0.060	0.077 ±0.044	0.152 ±0.088	ND	0.018
Endosulfan sulfato	0.210 ±0.121	0.299 ±0.173	0.306 ±0.176	0.923 ±0.533	0.174 ±0.100	ND	ND	0.105 ±0.061	ND	0.290 ±0.167	1.013 ±0.585	0.079 ±0.169	0.297 ±0.032	0.170 ±0.098	0.318 ±0.183	<LQ	0.175 ±0.101	ND	0.025
DDT	0.101	0.205	0.284	0.072	0.149	<LQ	0.151	0.393	0.144	0.109	0.268	0.374	0.219	0.172	0.293	0.301	0.094	ND	0.025

	±0.094	±0.132	±0.254	±0.070	±0.009		±0.061	±0.227	±0.083	±0.063	±0.155	±0.053	±0.182	±0.006	±0.179	±0.174	±0.013		
Endrin cetona	ND	0.250	0.826	0.449	0.025	0.064	0.264	0.178	ND	0.088	0.128	0.090	0.302	0.211	0.139	ND	0.111	ND	0.027
		±0.144	±0.746	±0.279	±0.015	±0.056	±0.153	±0.198		±0.051	±0.031	±0.090	±0.263	±0.028	±0.061		±0.066		
Metoxicloro	0.212	0.266	0.137	0.476	0.936	0.092	0.240	0.387	0.119	0.126	0.346	0.125	0.353	0.328	1.033	0.335	0.314	ND	0.023
	±0.064	±0.151	±0.021	±0.300	±0.769	±0.204	±0.152	±0.223	±0.069	±0.073	±0.254	±0.072	±0.085	±0.189	±0.709	±0.193	±0.181		

<LQ – menor que o limite de quantificação; ND – Não detectado.

Tabela 17: Resultados da determinação de dezoito resíduos de pesticidas organoclorados (ng g⁻¹) em sedimentos de fundo da BHRO durante o período chuvoso.

Pesticidas	Concentração (ng g ⁻¹) no period chuvoso																		
	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	PB	LQ
α-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	1.075 ±0.621	0.306 ±0.176	1.331 ±0.314	ND	0.692 ±0.400	ND	ND	4.254 ±3.241	ND	ND	ND	0.172 ±0.099	ND	0.017
γ-HCH	ND	ND	4.556 ±2.921	1.102 ±0.636	6.339 ±3.660	2.924 ±1.688	2.203 ±1.272	5.201 ±3.003	ND	5.432 ±3.136	ND	ND	10.033 ±5.792	ND	0.395 ±0.228	1.557 ±0.899	1.677 ±0.969	ND	0.018
β-HCH	ND	ND	0.027 ±0.016	0.139 ±0.080	0.095 ±0.055	11.531 ±6.658	0.077 ±0.044	1.008 ±0.582	ND	ND	ND	ND	5.068 ±2.926	ND	5.240 ±5.162	0.112 ±0.065	<LQ	ND	0.025
δ-HCH	ND	ND	0.822 ±0.428	0.308 ±0.288	ND	ND	0.642 ±0.370	0.966 ±0.557	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	0.334 ±0.056	ND	0.343 ±0.198	ND	0.012
Heptacloro	ND	ND	0.312 ±0.180	0.260 ±0.150	ND	0.901 ±0.520	4.154 ±2.398	2.197 ±1.268	ND	ND	ND	15.691 ±9.059	6.511 ±3.759	ND	5.526 ±4.612	11.874 ±6.856	7.627 ±6.896	ND	0.020
Aldrin	0.420 ±0.243	<LQ	0.074 ±0.037	<LQ	0.146 ±0.073	0.032 ±0.016	0.024 ±0.014	0.062 ±0.053	ND	<LQ	0.038 ±0.022	0.218 ±0.205	0.277 ±0.160	<LQ	0.026 ±0.001	0.023 ±0.012	0.079 ±0.040	ND	0.014
Heptacloro epóxido	0.044 ±0.024	0.044 ±0.023	0.032 ±0.017	ND	ND	0.039 ±0.031	0.046 ±0.024	0.115 ±0.058	ND	0.084 ±0.041	ND	0.090 ±0.045	0.133 ±0.065	ND	<LQ	<LQ	<LQ	ND	0.012
α-Endosulfan	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.039 ±0.023	0.053 ±0.027	ND	0.098 ±0.057	ND	ND	ND	<LQ	ND	0.015
DDE	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	ND	ND	<LQ	0.026 ±0.015	ND	0.022 ±0.012	ND	0.029 ±0.017	<LQ	0.015 ±0.009	ND	0.016
Dieldrin	ND	0.032 ±0.019	0.280 ±0.162	<LQ	ND	0.059 ±0.034	<LQ	0.060 ±0.009	ND	0.030 ±0.019	0.019 ±0.011	0.054 ±0.031	0.102 ±0.070	0.017 ±0.010	0.110 ±0.023	0.025 ±0.004	0.098 ±0.037	ND	0.020
Endrin	ND	0.141 ±0.081	0.027 ±0.015	0.571 ±0.330	0.428 ±0.215	0.054 ±0.031	0.258 ±0.149	0.214 ±0.160	ND	0.141 ±0.082	0.689 ±0.398	ND	1.169 ±0.675	<LQ	0.246 ±0.211	0.330 ±0.260	ND	ND	0.024
β-Endosulfan	0.100 ±0.058	ND	0.934 ±0.261	0.081 ±0.040	0.025 ±0.015	0.150 ±0.009	0.206 ±0.103	0.304 ±0.014	0.079 ±0.046	0.087 ±0.070	ND	ND	1.456 ±0.680	ND	0.054 ±0.022	0.098 ±0.049	0.190 ±0.110	ND	0.012
DDD	0.069 ±0.040	0.073 ±0.042	ND	ND	<LQ	ND	ND	0.053 ±0.027	ND	ND	ND	ND	0.028 ±0.002	ND	ND	ND	<LQ	ND	0.012
Endrin aldeído	<LQ	0.142 ±0.082	0.028 ±0.024	0.130 ±0.018	<LQ	0.091 ±0.002	0.112 ±0.032	0.252 ±0.113	0.026 ±0.015	0.092 ±0.029	0.063 ±0.015	0.109 ±0.101	0.290 ±0.167	0.170 ±0.085	0.084 ±0.006	0.139 ±0.100	0.083 ±0.042	ND	0.018
Endosulfan sulfato	0.321 ±0.161	0.136 ±0.072	ND	0.102 ±0.057	ND	0.113 ±0.075	0.212 ±0.106	0.445 ±0.224	ND	0.403 ±0.202	0.208 ±0.113	0.041 ±0.017	0.556 ±0.017	0.126 ±0.063	ND	0.140 ±0.071	ND	ND	0.025
DDT	0.169 ±0.098	1.545 ±0.892	0.082 ±0.048	0.206 ±0.119	0.098 ±0.068	0.368 ±0.273	2.460 ±2.154	0.241 ±0.151	0.045 ±0.026	0.210 ±0.044	0.640 ±0.250	0.314 ±0.297	0.111 ±0.055	<LQ	0.111 ±0.064	0.119 ±0.054	0.423 ±0.235	ND	0.025

Endrin cetona	ND	0.052 ±0.030	0.384 ±0.222	0.172 ±0.099	0.045 ±0.038	0.253 ±0.103	0.131 ±0.026	0.198 ±0.151	ND	<LQ	0.100 ±0.050	0.104 ±0.088	0.167 ±0.149	ND	0.162 ±0.145	0.185 ±0.093	0.024 ±0.020	ND	0.027
Metoxicloro	0.344 ±0.199	0.095 ±0.055	0.469 ±0.271	0.166 ±0.096	0.172 ±0.036	ND	0.205 ±0.118	0.453 ±0.170	0.196 ±0.113	1.107 ±0.639	0.237 ±0.137	0.216 ±0.125	0.587 ±0.411	ND	0.697 ±0.267	0.636 ±0.492	0.545 ±0.273	ND	0.023

<LQ – menor que o limite de quantificação; ND – Não detectado.

Conforme observado, os pesticidas organoclorados foram amplamente distribuídos no sedimento de fundo do ROHB, não sendo detectados ou quantificados apenas no BP, que está localizado na nascente de uma área preservada. Os pontos com maior número de resíduos de pesticidas detectados foram P12 e P15 no período seco e P13 no período chuvoso, todos com a quantificação de 17 resíduos. Os pontos P13 e P15 estão localizados no Rio de Pedras, principal afluente do Rio de Ondas, com extensão de 344 km²⁷. A vegetação dessa área já foi suprimida em 55,2%, devido à implantação da agricultura irrigada, o que provoca conseqüentemente seu assoreamento gradativo^{27,208}. A concentração total de resíduos de pesticidas no período chuvoso também teve seu maior valor no Rio de Pedras, conforme mostra a Figura 9, com 13,013 ng g⁻¹ no ponto P15. Esses dados mostram uma forte correlação com a supressão da vegetação nativa, que teve um avanço de 540% entre os anos de 1985 e 2015²⁶. No período de seca, as maiores concentrações foram determinadas no alto curso do Rio de Ondas (P04 e P05), com concentrações totais de 13,633 e 13,004 ng g⁻¹, respectivamente.

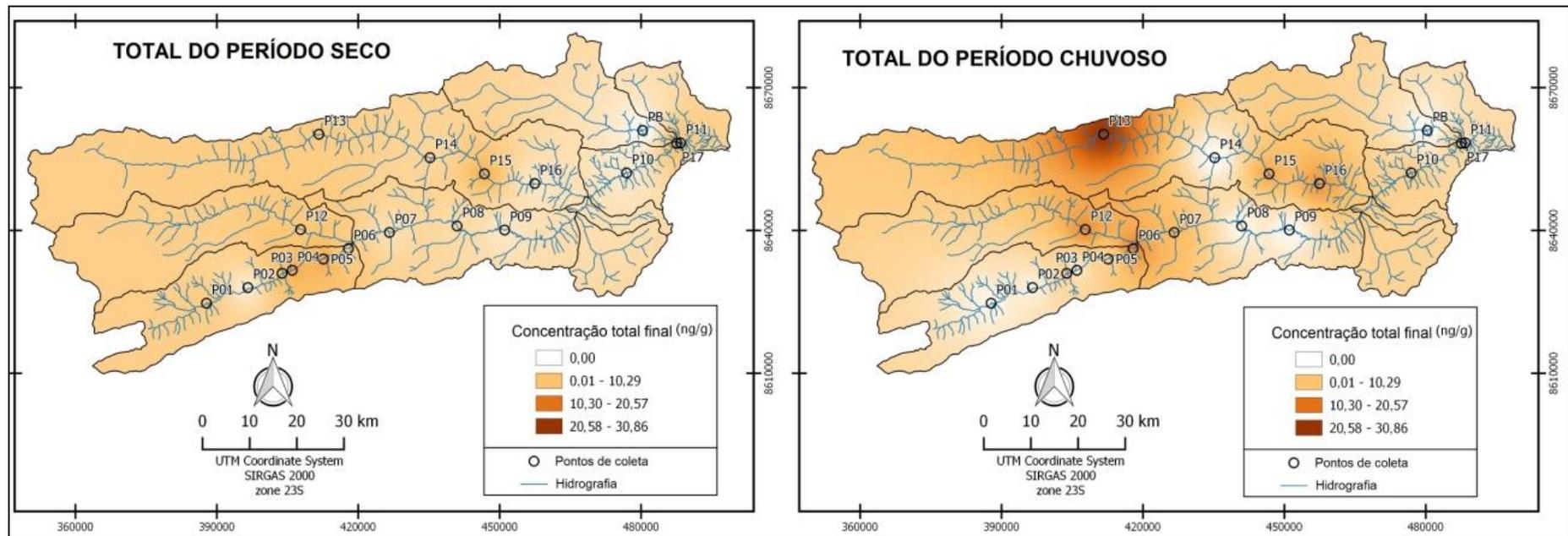


Figura 9: Mapa de concentração total de pesticidas organoclorados por ponto de amostragem nos períodos seco e chuvoso.

As maiores concentrações médias nesse estudo foram do Heptacloro com $2,89 \pm 1,50 \text{ ng g}^{-1}$ e $3,06 \pm 4,68 \text{ ng g}^{-1}$ nos períodos seco e chuvoso, seguido pelos HCHs, como observa-se no gráfico da Figura 10.

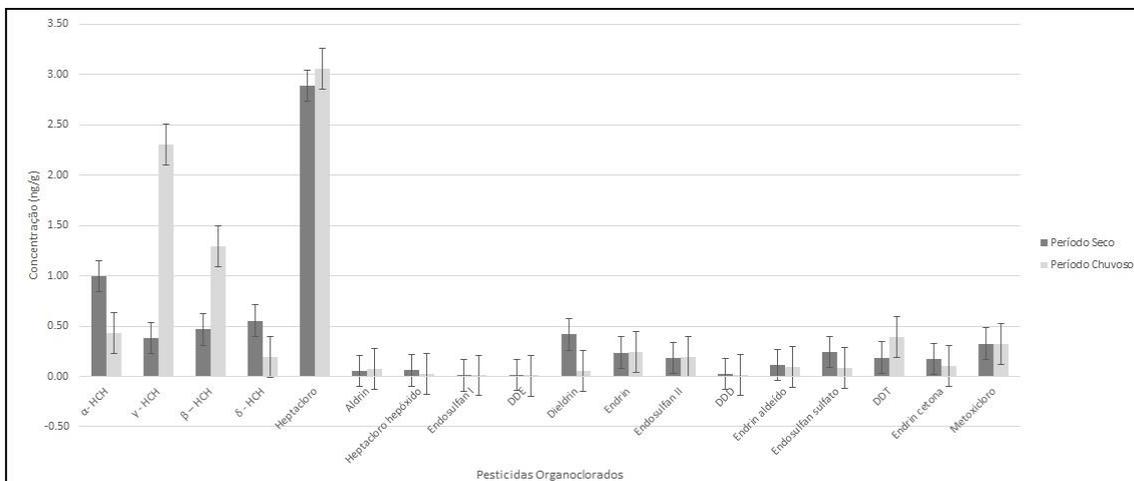


Figura 10: Gráfico da concentração média dos pesticidas organoclorados.

O heptacloro é um biocida, que era usado no tratamento do solo, para sementes de milho, pequenos grãos e sorgo, ou aplicado diretamente na folhagem, sendo também utilizado no controle de insetos domésticos^{123,372}. Já o HCH (hexaclorobenzeno) possuía usos na indústria e na agricultura, com maior aplicação do tratamento de sementes para impedir o crescimento de fungos^{373–375}. Eles são altamente tóxicos e foram bastante utilizados entre os anos de 1953 e 1974, com venda direta ao público proibida desde 1985^{374,376}. Uma característica importante dessas substâncias é que podem ser levadas para longas distâncias³⁷⁷, com degradação lenta^{81,82}, podendo persistir no solo³⁷⁸ por vários anos, o que torna extensamente disseminado no ambiente³⁷⁴. As altas concentrações dessas substâncias em ambas as estações de coleta se deve a contaminação histórica, devido a expansão agrícola na região e persistência no ambiente.

Os resíduos de compostos OCLs neste estudo mostram que há uma ampla distribuição na BHRO, mesmo sendo proibidos, provavelmente estão relacionados à sua elevada persistência no meio ambiente ou ao uso proibido. Na Figura 11(a) e (b) é apresentado o somatório dos metabólitos de cada grupo de organoclorados (Σ HCH, Σ Clores, Σ Drinas, Σ Endossulfas e Σ DDTs), em cada ponto nos períodos seco e chuvoso.



Figura 11: Gráfico do somatório dos metabólitos de cada grupo de organoclorados por ponto de amostragem (Σ HCH, Σ Ciores, Σ Drinas, Σ Endosulfans e Σ DDTs). (a) Período Seco. (b) Período Chuvoso.

HCHs

Os HCHs contém, geralmente, os isômeros α , γ , β e δ na faixa percentual de 50 a 70 %, 10 a 12 %, 5 a 12 % e 6 a 10 %, respectivamente³⁷⁹. Os resultados apresentaram proporções médias para o α -HCH ($0,996 \text{ ng g}^{-1}$) seguida pelo δ -HCH ($0,553 \text{ ng g}^{-1}$), β -HCH ($0,465 \text{ ng g}^{-1}$) e γ -HCH ($0,399 \text{ ng g}^{-1}$) no período seco, representando concentrações relativas de 42 %, 23 %, 20 % e 16 %, respectivamente. No período chuvoso as maiores proporções foram de γ -HCH ($2,301 \text{ ng g}^{-1}$), β -HCH ($1,294 \text{ ng g}^{-1}$), α -HCH ($0,435 \text{ ng g}^{-1}$) e δ -HCH ($0,190 \text{ ng g}^{-1}$), representando concentrações relativas de 55 %, 31 %, 10 % e 5 %, respectivamente. As concentrações relativas obtidas no estudo apresentaram faixas percentuais distintas das formulações comerciais, podendo ter forte relação sobre a persistência dos HCHs no ambiente³⁸⁰. O γ -HCH possui meia-vida de 24 dias e é facilmente degradado por microrganismos e isomerizado fotoquimicamente em α -HCH³⁸¹. A presença deste composto sugere contaminação recente, porém é proibido no Brasil como produtos domissanitários ou em atividades agropecuárias^{99,382}. Na

Figura 12, apresenta-se mapas de degradação do somatório das concentrações dos grupos de metabólitos na BHRO, com localização dos respectivos pontos de coleta.

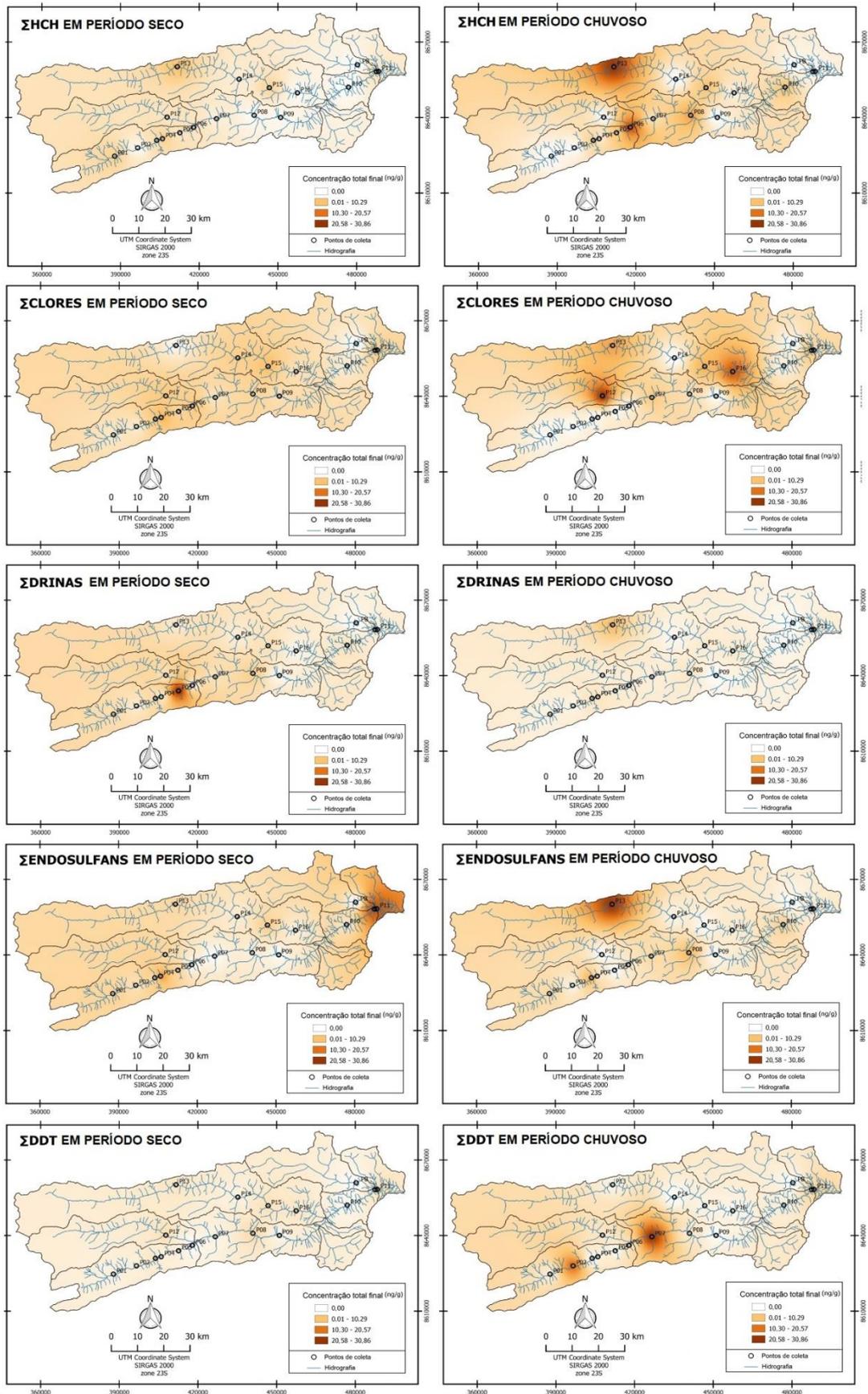


Figura 12: Mapas das concentrações do somatório dos grupos de metabólitos nos períodos seco e chuvoso.

Para o Σ HCH as maiores concentrações foram observadas nos pontos localizados no Rio de Pedras e no alto e médio curso do Rio de Ondas em ambos os períodos. Esses pontos estão localizados em áreas da BHRO com menor cobertura vegetal, favorecendo a lixiviação de resíduos para as redes de drenagem^{26,208}.

Clores

O Σ Clores obtiveram maiores concentrações no P04 e P15, cuja localização é no alto Rio de Ondas e sub-bacia do Rio e Pedras, com grande utilização da agricultura irrigada. O Heptacloro é mais rapidamente metabolizado em sedimentos para a forma de epóxido, mais estável em sistemas biológicos^{383,384}, em solos de regiões temperadas o $t_{1/2}$ varia de 2 a 5 anos (75 a 100 %) ³⁷². Porém, as concentrações médias do Heptacloro ($2,89 \pm 1,50$ ng g⁻¹ no período seco e $3,06 \pm 4,68$ ng g⁻¹ no período chuvoso), foram superiores ao do Heptacloro epóxido ($0,06 \pm 0,08$ ng g⁻¹ no período seco e $0,03 \pm 0,04$ ng g⁻¹ no período chuvoso), indicando contaminação recente.

O Metoxicloro foi o mais quantificado (Tabelas 16 e 17) na BHRO entre os Clores, com concentrações médias de $0,32 \pm 0,27$ ng g⁻¹ (período seco) e $0,32 \pm 0,29$ ng g⁻¹ (período chuvoso). O Metoxicloro é um inseticida, que teve uso popularizado a partir de 1972, como uma alternativa a proibição do DDT³⁸⁵.

Drinas

A abundância média de dieldrin ($0,42 \pm 1,34$ ng g⁻¹ no período) em relação ao aldrin ($0,05 \pm 0,10$ ng g⁻¹ no período) reflete a degradação do aldrin para a dieldrin mais estável e persistente ⁷. O aldrin teve o seu uso restrito no Brasil a partir do ano de 1985 pela portaria nº 329/MA³⁸³, mas as detecções obtidas de seu metabólito nas amostras ao longo da BHRO foram elevadas, mostrando a alta persistência no ambiente. A predominância de Endrin ($0,24 \pm 0,18$ ng g⁻¹ no período seco e $0,24 \pm 0,31$ ng g⁻¹ no período chuvoso), que sofre degradação fotoquímica e biodegradação para endrin cetona ($0,17 \pm 0,20$ ng g⁻¹ no período seco e $0,10 \pm 0,11$ ng g⁻¹ no período chuvoso) e endrin aldeído ($0,11 \pm 0,11$ ng g⁻¹ no período seco e $0,09 \pm 0,08$ ng g⁻¹ no período chuvoso)³⁸³, obteve concentrações médias elevadas nos dois períodos de coleta, o que aponta contaminações recentes.

Endosulfans

O endosulfan é disponibilizado na forma de isômeros α e β numa proporção 7:3, sendo que a degradação do isômero α é mais rápida do que o β , devido ao efeito da temperatura, desta forma, o isômero β adere-se prontamente às partículas de argila e assim consegue persistir no solo e na água por vários anos^{386,387}. Os resultados mostrados nas Tabelas 16 e 17 mostram que boa parte do endosulfan α já foi degradado, justificando a baixa detecção do composto no sedimento.

No mapa da Figura 12 apresenta a distribuição da concentração ao longo da BHRO, onde os pontos P11 (período seco) e P13 (período chuvoso) apresentam maiores degradações. As concentrações do endosulfan β ao longo da BHRO pode ser reflexo da contaminação histórica na região, semelhante ao encontrado em outro estudo³⁸⁸. As concentrações médias do Endosulfan β ($0,18 \pm 0,38 \text{ ng g}^{-1}$, no período seco e $0,20 \pm 0,38 \text{ ng g}^{-1}$, no período chuvoso) foram semelhantes endosulfan sulfato ($0,24 \pm 0,29 \text{ ng g}^{-1}$ no período seco e $0,09 \pm 0,13 \text{ ng g}^{-1}$ no período chuvoso), porém o processo de degradação do metabólito é mais rápida, devido o tempo de meia-vida ser menor, o que indica contaminação recente, principalmente no período chuvoso, onde as concentrações foram mais elevadas³⁸⁷.

DDT

O DDT (4,4-diclorodifeniltricloroetano) foi quantificado em todas as amostras (com exceção do PB) nos dois períodos de coleta, com concentrações com de $0,19 \pm 0,11 \text{ ng g}^{-1}$ no período seco e $0,40 \pm 0,63 \text{ ng g}^{-1}$ no período chuvoso, enquanto que os seus metabólitos DDE (4,4'-diclorodifenildicloroetileno) em 15 pontos no período seco ($0,01 \pm 0,02 \text{ ng g}^{-1}$) e 8 pontos no período chuvoso ($0,003 \pm 0,01 \text{ ng g}^{-1}$) e o DDD (4,4'-diclorodifeniltricloroetano) em 9 no períodos seco ($0,02 \pm 0,04 \text{ ng g}^{-1}$) e chuvoso ($0,01 \pm 0,02 \text{ ng g}^{-1}$). Os metabólitos são formados a partir da degradação aeróbica e anaeróbica⁷, respectivamente, do DDT. A maior concentração média do DDD, nos dois períodos, pode ser justificado por ser uma forma mais estável e persistente do que seu composto de partida³⁷⁷, podendo ser uma possível fonte de contaminação. O DDE é um resíduo com alta persistência no solo⁸¹, sendo produto da biotransformação quantitativa do DDT, porém nos dados obtidos a concentração do DDE não aumentou³⁸⁹, mostrando a possibilidade do DDT encontrado está associado a utilização recente.

O DDT foi proibido em todo Brasil a sua comercialização, uso e distribuição em 1985, sendo permitido a sua utilização até o fim do prazo de validade do produto em

estoque. Essa legislação revogou portaria nº 356/71 do Ministério da Agricultura⁷⁶. O DDT teve seu uso vedado no Brasil em três fases distintas, onde inicialmente a substância foi banida das lavouras brasileiras, seguido pela proibição do Ministério da Saúde para qualquer uso e após foi vedada a sua utilização com qualquer finalidade³⁹⁰. Porém, em 1995 a Organização Mundial da Saúde (OMS), declarou que o uso do DDT seria permitido apenas para controle de vetores de doenças transmitidas por artrópodes, seguindo as condições determinadas⁹¹.

As diferenças nas proporções dos perfis dos isômeros do DDT podem fornecer informações importantes sobre a fonte de contaminação. Quando a proporção de DDT/DDE for superior a 1, isso indica recente uso de compostos de DDT, enquanto DDT/DDE <1 indica que nenhuma aplicação recente de DDT foi realizada^{96,97}. A razão entre as proporções médias de DDT e DDE foi superior a 1 no período seco e no período chuvoso, indicando uso recente de DDT na região. Os resultados obtidos nesse e outros estudos realizado no Brasil mostram evidências de haver o uso clandestino de pesticidas^{355,356,368,369}.

Spatial variations

Para avaliar a existência de diferentes comportamentos entre os períodos de coleta foi realizado a Análise Componentes Principais (PCA), onde as primeiras e segundas componentes representaram 58 % e 38 % de variância total, respectivamente. Portanto, os dois primeiros componentes principais puderam ser utilizados para modelar, pois descrevem 96 % da variância total. A Figura 13 apresenta o gráfico de pontuação PC1 X PC2 resultante da análise PCA.

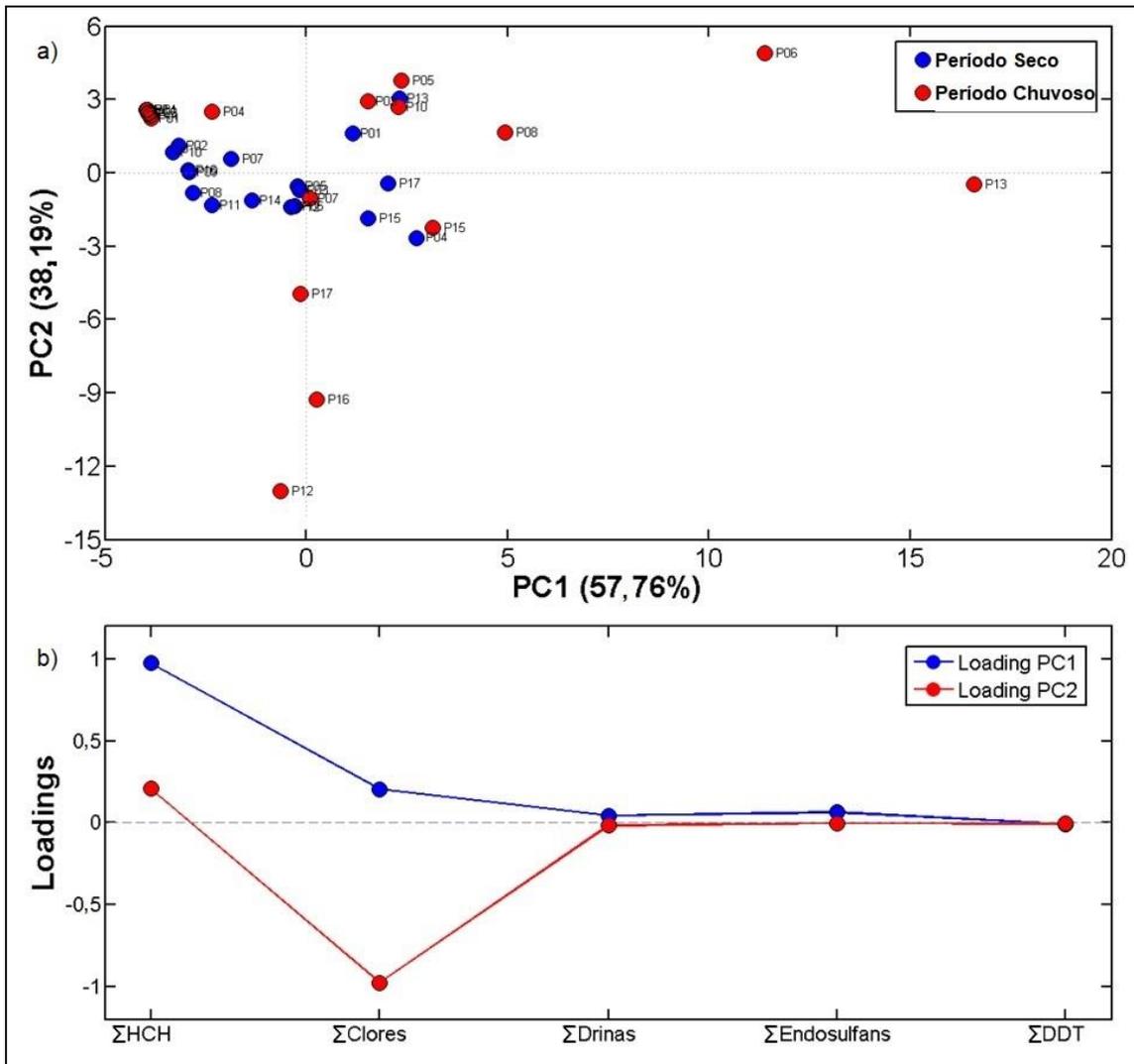


Figura 13: Gráfico de pesos PC1×PC2.

A variação sazonal dos períodos de coleta mostrada no gráfico de pontuação (Figura 13a) indica que os pontos de coleta no período seco (círculos azuis) estão mais próximos devido às menores concentrações de pesticidas juntas encontradas. Por outro lado, há uma maior aplicação de pesticidas nos plantios durante o período chuvoso, podendo está favorecendo no aumento da carga total desses resíduos nos corpos d'água, o que pode ser visto claramente na dispersão existente entre os pontos de coleta no período chuvoso (círculos vermelhos). Além disso, é possível observar no gráfico de carregamentos (Figura 13b) que essa distribuição é altamente influenciada pelos níveis de ΣHCH e $\Sigma\text{Chlores}$, enquanto as demais classes de resíduos de pesticidas têm baixa influência no modelo. A lixiviação das áreas agrícolas

CONCLUSÃO

O estudo revelou a presença de multirresíduos de pesticidas organoclorados em amostras de sedimentos de fundo na BHRO com destaque para heptacloro com concentrações de $2,89 \pm 1,50 \mu\text{g g}^{-1}$ no período seco e $3,06 \pm 4,68 \mu\text{g g}^{-1}$. Este estudo mostra que o sedimento de fundo é um sumidouro para os pesticidas lançados no meio ambiente e sua lixiviação se deve preferencialmente pelo escoamento superficial promovido pelas chuvas que ocorrem entre os meses de outubro à março na região estudada. Uma vez lixiviado os compostos mais solúveis são carregados pela coluna d'água e a parte menos solúveis é adsorvida ao sedimento. As maiores concentrações foram observadas no alto e médio curso do Rio de Ondas e em seu afluente Rio de Pedras (áreas com maior supressão da vegetação nativa, cerrado), podendo ter origem das várias atividades agrícolas ao longo das margens dos rios da bacia e, posteriormente, do escoamento dos pesticidas no corpo d'água. A deposição atmosférica, também, pode contribuir para a carga dos pesticidas. Apesar de no período seco ter sido observado uma maior frequência de detecção das substâncias, o período chuvoso foi quantificado maiores médias de concentração para a maioria dos analitos estudados, desta forma, observa-se uma forte relação entre as concentrações e o período de plantio, onde há uma maior frequência da aplicação de pesticidas.

5.3 PESTICIDAS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DE ONDAS, EXTREMOS OESTE DA BAHIA, BRASIL: DISTRIBUIÇÃO SAZONAL E AVALIAÇÃO DE RISCO POTENCIAL

INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural indispensável para a sobrevivência dos seres vivos, sendo também essencial para as necessidades pessoais, econômicas (agricultura e indústria) e sociais. Por isso mesmo, as significativas alterações na sua qualidade comprometem a sobrevivência das espécies em seu ecossistema e por consequência seu uso para fins diversos³⁹¹⁻³⁹⁴. Os ecossistemas são receptores de considerável carga de poluentes lançados no ar, no solo ou diretamente nas redes de drenagem, cujas principais “contribuidoras” são as atividades antrópicas, ao despejar efluentes urbanos, industriais e agrícolas³⁹⁵⁻³⁹⁸. Dessa forma, uma série de substâncias orgânicas e inorgânicas são lançados para o ambiente de forma direta ou indireta como, por exemplo, pesticidas, onde, possivelmente, irão causar efeitos deletérios às espécies aquáticas e aos seres humanos³⁹⁸⁻⁴⁰⁰.

Os pesticidas são substâncias ou uma mistura de substâncias que possuem natureza química destinada a prevenir, destruir ou repelir, direta ou indiretamente qualquer forma de patógeno causador de doenças para a vida animal ou vegetal, possibilitando a produção de alimentos^{392,401}. Contudo, são persistentes na água, acumulativas no sedimento ou bioacumuláveis na biota, dependendo de sua solubilidade, o que os torna um risco potencial quando a concentração dos resíduos em água possui um quociente de risco (QR) maior que 1^{52,169,236,402}.

No Brasil, os pesticidas têm o seu uso de maneira massiva na produção agrícola, correspondendo a 20% do consumo de todos os produtos comercializados mundialmente, sendo a Bahia o estado que faz o uso de mais de 5% da comercialização

nacional^{18,19}. Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), o Brasil saltou de cerca de 170 mil toneladas de pesticidas consumidas em 2000 para 500 mil toneladas em 2014, representando um aumento de 135% em 15 anos⁴⁰³. Além disso, o país é considerado um dos maiores mercados de pesticidas do mundo, com mais de 300 ingredientes ativos liberados para o uso agrícola no Boletim do IBAMA em 2020, dentro os quais o Malation e o Clorpirifós está entre os dez mais comercializados^{19,404}.

A região do extremo oeste da Bahia, objeto do presente estudo, sofreu, nas últimas décadas, expansão do setor agropecuário, tornando-se destaque no cenário nacional na produção de grãos, como soja, milho e algodão^{24,261}. Tais atividades, baseiam-se em um modelo de manejo com o uso intenso de pesticidas, em um espaço onde extensas áreas de vegetação nativa (cerrado) são suprimidas^{25,208,405}. Além disso, vários resíduos de pesticidas foram quantificados em sedimento de fundo da Bacia Hidrográfica do Rio de Ondas (BHRO), evidenciando a importância da realização do estudo nas águas superficiais e o potencial risco destes para a vida aquática e humana³⁶⁰.

Até o momento, não há trabalhos publicados que relatem sobre a presença de resíduos nos corpos hídricos da BHRO. Porém, estudos de uso e ocupação do solo mostram que a bacia tem perdido parte da sua vegetação nativa e seus tributários^{26,27}. Nesse sentido, o presente estudo objetiva determinar a concentração de diferentes classes de resíduos de pesticidas nas águas superficiais da BHRO, bem como realizar a avaliação da distribuição sazonal e os riscos potenciais.

MATERIAIS E MÉTODO

Caracterização da Área de Estudo e plano de amostragem

A BHRO está localizada na área territorial das cidades de Barreiras, Luís Eduardo Magalhães e São Desidério, no extremo oeste da Bahia, com área de 5.580,6 km² e perímetro de 519,5 km, inserida no contexto regional da Bacia do rio São Francisco²⁰⁸. Os principais afluentes do Rio de Ondas são Rio Borá, Rio de Pedras e rio Veredas das Lajes Figura 1.

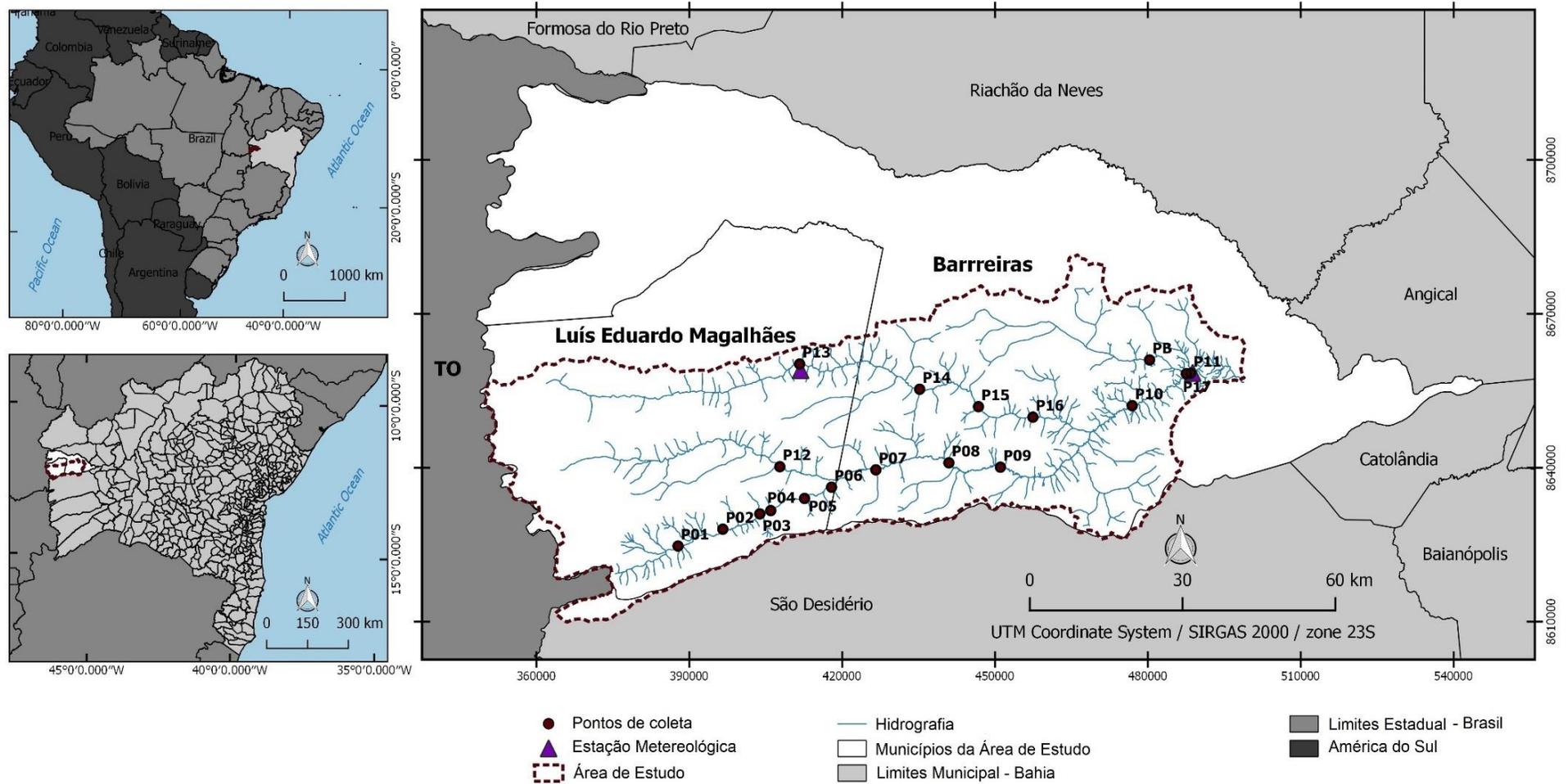


Figura 14: Localização dos pontos de coleta na bacia hidrográfica do Rio de Ondas.

A BHRO está localizada em uma região de expansão do agronegócio sobre o bioma Cerrado, com a produção recorde a cada safra de *commodities* agrícolas, como a soja, o milho e o algodão. O período de safra ocorre entre os meses de novembro e março, coincidindo com o período chuvoso da área de estudo. As coletas foram realizadas durante a safra 2017/2018, sendo a primeira na preparação do solo (mês de outubro), a segunda no início das chuvas (mês de dezembro), a terceira no final das chuvas (mês de março) e a quarta coleta no início do período seco (mês de junho)^{216,217}.

Para a coleta, foram selecionados 17 (dezesete) pontos de amostragem de água superficial, de acordo com o estudo de uso e ocupação do solo, hidrografia, cobertura vegetal e informações sobre o relevo da área, como, por exemplo, a declividade do terreno, sua forma, locais com possíveis escoamentos ou acúmulos de água^{25,27,208}. Uma amostra foi coletada em uma nascente em área com vegetação preservada, que foi identificada como Ponto de Background (PB). As amostras de água foram coletadas em frascos de vidro previamente lavados com solução extran 5 % (v/v), acondicionados em caixa de isopor com gelo até a chegada ao laboratório, quando foram filtradas em filtro de membrana de acetato de celulose (0,45 µm) e refrigeradas.

Análise Química

A extração dos resíduos de pesticidas foi realizada por extração líquido-líquido (ELL), utilizando hexano:diclorometano (85:15, v/v). Em uma proveta de 100 mL, foram adicionados 50 mL de amostra e 5 mL da solução extratora hexano:diclorometano citada, agitando-se por um tempo de 30 minutos. Em seguida, após a separação das fases, retirou-se a fase orgânica. Esta fase foi colocada para secar em banho maria com ultrassom em temperatura controlada entre 45 e 50 °C, e ressuspensa em 100 µL de hexano.

Posteriormente, o extrato ressuspendido foi injetado no cromatógrafo gasoso com detector de massas, modelo CGMS – QP2020 (*Shimadzu*, Japão) com coluna cromatográfica DB-5 (5 % fenil, 95 % metilsiloxano, 25 m x 0,25 mm I.D., 0,25 µm de espessura do filme). O hélio ultrapuro (99,999 %) foi utilizado como gás de arraste, a uma taxa de fluxo de 1,00 mL min⁻¹. O modo de injeção selecionado foi o *splitless* e o volume de injeção da amostra de 1,00 µL. Para a injeção das amostras, foram aplicados dois métodos para quantificação dos pesticidas.

Para a determinação de pesticidas organoclorados (hexaclorociclohexano (α -HCH), γ -HCH, β -HCH, δ -HCH, heptacloro (Hp), aldrin (Ad) , heptacloro epóxido (HpEp), α -endosulfan (Ed1), 4,4'-diclorodifenildicloroetileno (DDE), dieldrin (Dd), endrin (Ed), β -endosulfan (Ed2), 4,4'-diclorodifeniltricloroetano (DDD), endrin aldeído EdAd), endosulfan sulfato (EsSf), 4,4'-diclorodifeniltricloroetano (DDT), endrin cetona (EdCt) e Metoxicloro(Mt)), foi utilizado o método desenvolvido por Rego et al. (2022)⁴⁰⁶; e para os pesticidas organofosforados (Sulfotepe (Sf), Diazinon (Dz), Dissulfoton (Df), Dementon-S (Dm), Metil Paration (MtPt), Fenitroton (Fn), Malation (Mt), Fenthion (Ft), Paration (Pt), Clorpirifós (Cp) e Etion(Et)), tiocarbamato (Molinate (Mo)), piretróides (Permetrinas 1 (Pm1) e 2(Pm2)) e estrobilurina (Azoxistrobina(Az)), o método de ³⁶⁰. Para a detecção e a identificação de cada pesticida, foram utilizados os íons mais abundantes (íon principal) e, pelo menos, três íons secundários para confirmação e identificação qualitativa.

Os solventes orgânicos utilizados foram hexano, tolueno e diclorometano, ambos da Sigma-Aldrich, e metanol da *Mallinckrodt Chemicals*, todos grau HPLC. Para as análises de pesticidas organoclorados, foi utilizado um padrão mix com pureza maior que 97.0 % adquirido da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA; EPA Apêndice IX, 46960-U); os padrões individuais de Malation, Paration, sulfotep, fenthion, demeton-*O* e bifentrina

adquiridos da AccuStandard (New Haven, CT, EUA), todos com pureza maior que 97.0 %; os padrões etion e azoxistrobina com pureza maior que 99.0 % adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA); e os padrões permetrinas I e II (99,9 %) adquiridos da Supelco.

Garantia de Qualidade das Análises

O processo de validação para a garantia da qualidade das análises foi realizado de forma a atender as necessidades de análises de traços de pesticidas em amostras de água. Os parâmetros selecionados foram: função analítica e linearidade; seletividade; limite de detecção (LD) e limite quantificação (LQ); repetibilidade; precisão e exatidão, sendo apresentados nas Figuras Tabela 18. Os brancos de laboratório foram processados regularmente em conjunto com cada lote de amostras.

Tabela 18: Parâmetros de desempenho e reprodutibilidade do método cromatográfico.

Pesticidas	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)	Coeficiente de correlação (r)	Intra-dia (n = 3)			Inter-dia (n = 10)			REC (%)
				1 µg L ⁻¹	30 µg L ⁻¹	75 µg L ⁻¹	1 µg L ⁻¹	30 µg L ⁻¹	75 µg L ⁻¹	
α-HCH	0,298	0,994	0,9998	0,61%	6,93%	0,50%	15%	15%	14%	99%
γ-HCH	0,757	2,522	0,9995	3,48%	2,45%	2,84%	14%	14%	13%	126%
β-HCH	0,627	2,092	0,9995	1,95%	1,71%	1,59%	11%	13%	10%	84%
δ-HCH	0,767	2,556	0,9992	1,04%	4,53%	0,85%	14%	12%	13%	116%
Heptacloro	0,592	1,972	0,9995	1,69%	1,18%	1,25%	18%	12%	13%	95%
Aldrin	0,692	2,306	0,9993	2,88%	1,07%	4,74%	10%	10%	14%	96%
Heptacloro epoxido	0,876	2,919	0,9995	0,81%	2,65%	2,41%	16%	13%	14%	100%
α-Endosulfan	0,840	2,799	0,9994	0,99%	0,11%	0,16%	16%	10%	13%	110%
DDE	0,444	1,478	0,9997	5,47%	4,52%	3,65%	23%	14%	15%	97%
Dieldrin	0,453	1,509	0,9998	2,37%	1,83%	4,67%	23%	15%	16%	113%
Endrin	0,731	2,438	0,9995	0,84%	3,53%	2,81%	23%	16%	16%	111%
β-Endosulfan	0,437	1,457	0,9998	1,41%	1,02%	1,13%	25%	15%	14%	73%
DDD	0,736	2,454	0,9992	5,99%	5,79%	4,00%	22%	17%	14%	114%
Endrin aldeído	0,694	2,312	0,9995	1,37%	3,79%	3,26%	21%	16%	12%	104%
Endosulfan sulfato	0,704	2,346	0,9994	0,65%	1,09%	3,72%	20%	12%	13%	114%
DDT	1,087	3,624	0,999	4,43%	7,17%	2,45%	24%	16%	14%	107%
Endrin cetona	0,499	1,662	0,9994	2,92%	1,91%	1,10%	14%	15%	13%	110%
Metoxicloro	0,923	3,075	0,9994	3,30%	2,81%	1,33%	16%	14%	15%	119%
Molinato	0,544	1,814	0,9997	3,93 %	1,32 %	0,75 %	7%	4%	8%	84%
Sulfotepe	0,737	2,455	0,9995	1,74 %	2,37 %	0,86 %	8%	10%	10%	108%
Diazinon	0,603	2,011	0,9997	2,21 %	2,49 %	0,24 %	10%	11%	11%	88%
Dissulfoton	0,424	1,414	0,9998	3,53 %	1,58 %	0,76 %	8%	10%	13%	75%
Dementon-S	0,360	1,200	0,9999	4,82 %	7,52 %	0,59 %	6%	8%	7%	70%

Metil Paration	0,453	1,509	0,9998	6,18 %	1,17 %	0,74 %	10%	13%	14%	84%
Fenitroton	0,494	1,648	0,9998	1,37 %	0,44 %	0,72 %	13%	9%	15%	71%
Malation	0,599	1,995	0,9997	1,82 %	3,02 %	3,95 %	11%	6%	6%	79%
Fenthion	0,727	2,425	0,9995	3,49 %	1,33 %	1,44 %	6%	5%	10%	73%
Paration	0,358	1,193	0,9996	1,91 %	1,69 %	0,52 %	12%	15%	15%	70%
Clorpirifós	0,358	1,193	0,9999	2,08 %	2,83 %	1,08 %	6%	10%	3%	79%
Etion	0,754	2,513	0,9997	4,28 %	2,35 %	1,44 %	8%	7%	6%	70%
Bifentrina	0,754	2,513	0,9995	2,19 %	4,25 %	0,29 %	10%	15%	11%	73%
Permetrina 1	0,797	2,655	0,9995	1,96 %	3,31 %	0,01 %	13%	15%	11%	77%
Permetrina 2	0,702	2,341	0,9996	6,28 %	0,38 %	1,92 %	13%	8%	7%	74%
Azoxistrobina	0,702	2,341	0,9996	4,53 %	3,86 %	0,87 %	8%	3%	6%	78%

A linearidade foi obtida por meio da preparação de soluções na faixa de concentração de 0,5 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, com coeficiente de correlação maior que 0,999. A seletividade foi observada por meio da identificação do tempo de retenção de cada pesticida, como observa-se nas Figuras 14 e 15.

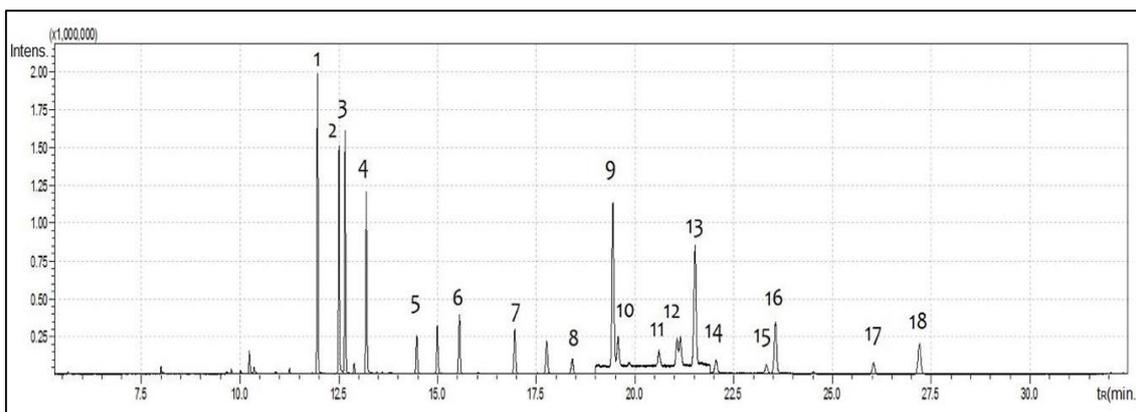


Figura 15: Cromatograma dos pesticidas organoclorados em diferentes t_R (1. α -HCB; 2. γ -HCB; 3. β -HCB; 4. δ -HCB; 5. Heptacloro; 6. Aldrin; 7. Heptacloro Epóxido; 8. Endosulfan I; 9. DDE, 10. Dieldrin; 11. Endrin; 12. Endosulfan II; 13. DDD; 14. Endrin aldeído; 15. Endosulfan sulfato; 16. DDT; 17. Endrin cetona; 18. Metoxicloro).

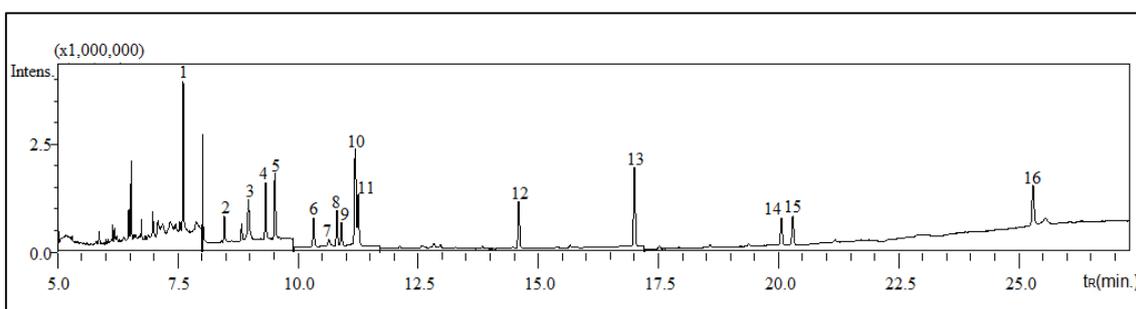


Figura 16: Separação dos pesticidas do método 2 com a identificação dos t_R (1. Molinato; 2. Sulfotepe; 3. Diazinon; 4. Dissulfoton; 5. Dementon-S; 6. Metil Paration; 7. Fenitroton; 8. Malation; 9. Fenthion; 10. Paration; 11. Clorpirifós; 12. Etion; 13. Bifentrina; 14 Permetrina 1; 15. Permetrina 2; 16. Azoxistrobina).

A eficiência da extração foi avaliada por meio de experimentos de recuperação, com desempenho satisfatório para os 34 pesticidas, variando entre 70 % (Paration) e 126% (γ -HCH) e redução significativa do volume de reagentes, reduzindo a geração de resíduos, quando comparado com outros trabalhos da literatura^{157,158}. A repetibilidade e

Kafilzadeprecisão intermediária foram determinadas pela estimativa do desvio padrão relativo (DPR) em repetições sucessivas das soluções de trabalho. Para a precisão intra-dia e inter-dia, foram utilizadas soluções com concentrações de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e $75 \mu\text{g L}^{-1}$, com 3 (três) e 10 (dez) repetições, respectivamente. A repetibilidade e a precisão intermediária foram consideradas boas para todas as concentrações realizadas com maior %DPR de 25 % no teste interdia em concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para o β -Endosulfan. Os LDs variaram entre 0,30 e $1,09 \text{ ng L}^{-1}$, e LQs, entre 0,99 e $3,62 \text{ ng L}^{-1}$ para α -HCH e DDT, respectivamente. Os baixos LDs obtidos permitem que os analitos possam ser determinados com precisão e exatidão aceitáveis. Os resultados mostraram estar de acordo com a *Association of Official Analytical Chemists (AOAC)*²²⁰, como observa-se na Tabela 18.

Análise de dados

O teste de normalidade foi aplicado para identificar as variáveis paramétricas e não paramétricas em cada período hidrológico. Para as variáveis paramétricas, foi aplicado o teste *t Student* ($p > 0,05$), e o teste Mann-Whitney ($p < 0,05$) para as distribuições não paramétricas, a fim de testar as diferenças nas concentrações médias de cada resíduo de pesticidas nas duas estações de coleta. Concentrações não detectáveis (ND) receberam um valor de metade do limite de detecção para calcular as médias aritméticas^{232,233}.

Para sintetizar o número de variáveis e buscar a correlação entre os dados, foi aplicada a Análise de Componentes Principais (ACP), cujas cargas fatoriais foram classificadas como: relevante ($> 0,75$), médio ($> 0,50$ e $< 0,75$) e irrelevante ($< 0,50$)⁴⁰⁷. Para os cálculos necessários, foi utilizado o *software Statistica* versão 10.

Avaliação de Risco

Avaliação de risco toxicológico para as espécies aquáticas e a saúde humana foi determinada pelo índice de QR. Para isso, o QR foi determinado pela razão entre a concentração medida nas amostras e a concentração prevista sem efeito (CPSE) com base na exposição crônica disponível na literatura ou em agências ambientais de diversos países²³⁴⁻²³⁶. Na avaliação dos riscos para o consumo humano, foram utilizados os valores máximos permitidos pela legislação brasileira; quando a substância não estava disponível na regulamentação, os níveis máximos de outras agências/países foram utilizadas^{142,236}. A classificação da avaliação de QR utilizada foi: $0.01 \leq QR < 0.1$, representando baixo risco; $0,1 \leq QR < 1$, expressando risco médio; e $QR \geq 1$, indicando alto risco^{234,235,237}.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Concentrações e a distribuição sazonal de resíduos de pesticidas

A análise descritiva das concentrações dos resíduos de pesticidas nas águas superficiais da BHRO, entre os períodos seco (S) e chuvoso (C), são apresentados na Tabela 19 (dados detalhados de cada amostra individual estão listados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 19: Resumo da análise descritiva das concentrações de resíduos de pesticidas (ng L^{-1}) e teste de comparação dos períodos hidrológicos (*p*-valor).

Variáveis	S		C		<i>p</i> - valor	VPM ¹⁴²
	Mediana/Média (min - max)	Σ Pesticidas (S)	Mediana/Média (min - max)	Σ Pesticidas (C)		
α -HCH	3,116 (ND – 126,777)*	198,447	7,732 (ND – 43,298)	131,004	0,263	1,000
γ -HCH	0,378 (ND – 54,851)*	81,030	74,702 (49,049 – 1.013,119)*	3.280,941	0,000	2,000

β-HCH	2,449 (ND – 6,930)*	31,137	0,314 (ND – 35,161)*	74,402	0,172	1,000
δ-HCH	0,383 (ND – 30,304)*	33,194	0,383 (ND – 55,367)*	122,164	0,863	1,000
Heptacloro	0,296 (ND – 191,557)*	210,131	0,296 (ND – 72,039)*	111,455	0,352	30,000
Aldrin	ND*	ND	0,346 (ND – 3,019)*	8,091	0,352	30,000
Heptacloro epóxido	ND*	ND	0,438 (ND – 9,275)*	20,982	0,389	30,000
α-Endosulfan	ND*	ND	0,420 (ND - <LQ)*	<LQ	0,389	20,000
DDE	0,222 (ND – 4,044)*	6,395	0,222 (ND – 6,744)*	22,239	0,235	1,000
Dieldrin	0,226 (ND – 16,830)*	20,923	0,226 (ND - 8,415)*	48,528	0,088	30,000
Endrin	0,366 (ND – 3,324)*	3,324	0,366 (ND – 92,616)*	127,799	0,215	600,000
β-Endosulfan	0,219 (ND – 12,414)*	17,620	0,219 (ND - 6,207)*	12,626	0,836	20,000
DDD	0,368 (ND- 19,869)*	19,869	2,854 (ND – 14,053)*	43,732	0,428	1,000
Endrin aldeído	0,347 (ND – 5,593)*	5,593	0,347 (ND – 7,789)*	29,830	0,242	-
Endosulfan sulfato	ND*	ND	0,352 (ND – 2,457)*	2,457	0,783	-
DDT	0,544 (ND – 14,738)*	45,048	4,346 (ND – 31,870)	138,415	0,058	1,000
Endrin cetona	0,249 (ND – 27,676)*	27,676	0,249 (ND – 23,807)*	79,816	0,105	-
Metoxicloro	0,461 (ND – 92,104)*	201,492	25,133 (5,823 – 78,969)	427,254	0,008	20,000
Molinato	3,594(ND – 21,705)	58,924	0,272 (ND –	42,669	0,449	6,000

			13,196)*				
Sulfotepe	0,368 (ND – 15,091)*	15,091	ND*	0,000	0,783	-	
Diazinon	2,836 (ND – 18,594)	45,194	0,302 (ND – 19,536)*	21,644	0,148	-	
Dissulfoton	0,212 (ND – 29,261)*	73,572	0,212 (ND – 1,586)*	3,003	0,174	-	
Dementon-S	13,633 (ND – 65,872)	220,956	1,219 (ND – 1,435)*	2,725	0,044	-	
Metil Paration	75,113 (22,876 – 113,894)	1.276,923	0,226 (ND – 37,774)*	173,935	0,000	-	
Fenitrotion	5,503 (ND – 17,462)	92,307	0,247 (ND – 30,912)*	30,912	0,003	-	
Malation	38,812 (ND – 111,701)*	658,302	17,009 (ND – 786,394)*	1.244,936	0,460	60,000	
Fenthion	0,364 (ND - <LQ)*	0,000	0,364 (ND - <LQ)*	0,000	0,986	-	
Paration	0,179 (ND – 3,362)	5,368	0,179 (ND – 8,876)*	8,876	0,809	-	
Clorpirifós	10,849 (ND – 29,919)	183,712	0,179 (ND – 7,214)*	33,110	0,000	30,000	
Etion	29,704 (<LQ – 73,557)	504,585	32,469 (ND – 184,071)	550,834	0,834	-	
Bifentrina	13,425 (ND – 72,240)	225,962	12,461 (ND – 92,380)	208,827	0,893	-	
Permetrina 1	20,500 (ND – 116,021)	345,709	5,297 (ND – 95,994)*	295,603	0,258	20,000	
Permetrina 2	14,774 (ND – 79,718)	248,346	3,286 (ND – 92,514)*	154,714	0,477	20,000	
Azoxistrobina	27,248 (ND – 67,519)	462,863	47,227 (8,359 – 124,206)	802,864	0,029	-	
Σ total	301,071 (81,678 –		460,538 (90,744 –		0,139		

1,087,69)

1.224,804)

* Comparações usando o teste Mann-Whitney (Mediana - Dados não paramétricos);
ND – concentrações não detectadas nas amostras. VMP – Valor Máximo Permitido.

As concentrações totais dos resíduos no período seco e chuvoso, com médias de 301,071 ng L⁻¹ e 460,538 ng L⁻¹, respectivamente, não apresentaram diferença estatística significativa, pela aplicação do teste *t-student* ($p > 0,05$), entre os períodos hidrológicos. Para verificar se as concentrações dos resíduos em cada pesticida se diferem em relação à sazonalidade, foi utilizado o teste Mann – Whitney, para as variáveis com distribuição não paramétrica, e o teste *t-student* para variáveis paramétricas. Nota-se, pela Tabela 18, que a maioria das substâncias (α -HCB, β -HCB, δ -HCB, Heptacloro, aldrin, Heptacloro Epóxido, α -endosulfan, DDE, dieldrin, endrin, β -endosulfan, DDD, endrin aldeído, endosulfan sulfato, 4,4-diclorodifeniltricloroetano DDT, endrin cetona, Diazinon, Dissulfoton, Malation, Fenthion, Paration, Etion, Molinato, Permetrinas 1 e 2), onde $p > 0,05$, não apresenta diferença estatística significativa entre os períodos hidrológicos. Apenas γ -HCH, Metoxicloro, Dementon-S, Metil Paration, Fenitrothion, Clorpirifós e Azoxistrobina apresentaram diferenças estatísticas significativas ($p < 0,05$) entre as medianas, constatando influência dos períodos sazonais nas coletas.

A mediana das concentrações de resíduos de γ -HCH, Metoxicloro e Azoxistrobina foram mais elevadas no período chuvoso, mostrando diferença estatística significativa entre os períodos. Os pesticidas γ -HCH e Metoxicloro pertencem a classe dos organoclorados (OCPs) e esses tiveram o seu uso proibido no Brasil em 02 de setembro de 1985 pela Portaria Nº 329⁹². Porém, apesar da proibição e restrições para outras finalidades, essas substâncias são altamente persistentes no ambiente, podendo haver a presença até os dias atuais, pois muitos agricultores podem ter mantido em

estoque esses produtos por vários anos^{41,42,81,344}. Além da contaminação histórica existente na área de estudo, também relatadas nos trabalhos realizados por Rego et al., (2022)⁴⁰⁶ e Souza et al., (2020)⁴⁰⁸, a elevada concentração desses resíduos no período chuvoso pode estar relacionado com o uso ilegal dessas substâncias^{355,356,368,369}, uma vez que coincide com o período de plantio, onde há maior aplicação de pesticidas e lixiviação do solo das áreas agrícolas para as redes de drenagem. Os resíduos elevados de Azoxistrobina no período chuvoso também podem ter relação com a lixiviação dos solos das áreas agrícolas, pois tem sido utilizado contra doenças fúngicas no algodão, a fim de melhorar a produtividade^{320,321}.

Para os pesticidas Metil Paration, Fenitrothion e Clorpirifós, pertencentes à classe dos organofosforados, as concentrações medianas dos resíduos foram mais elevadas no período seco. Esses pesticidas são amplamente utilizados em cultivos agrícolas da região, como o algodão, cujo período de safra vai até meados do mês de julho^{123,217,409}. Assim, os níveis mais elevados dos pesticidas supracitados para o período seco podem ser justificados pela ocorrência da pulverização nas plantações de algodão no início da estiagem e menor diluição das concentrações desses resíduos nos rios.

Observa-se, também, que para todos os resíduos de pesticidas para os quais a legislação brasileira prevê valores máximos permitidos, as medianas das concentrações estavam abaixo, mostrando não haver riscos à saúde humana. Porém, como há uma heterogeneidade nos dados determinados, houve a necessidade de realizar uma análise individual dos pesticidas, avaliando a sua distribuição geográfica na BHRO.

Organoclorados (OCPs)

Os resultados da distribuição geográfica mostraram a maior concentração total de OCPs em P12 (S) e P14 (C), com valores de 592,069 ng L⁻¹ e de 1.187,296 ng L⁻¹,

respectivamente (Tabela 1 e 2). Isso pode ser explicado pela alta persistência das substâncias no ambiente, devido ao uso histórico na expansão agrícola da região. Nas Figuras 16 e 17, são apresentados os somatórios dos metabólitos de cada grupo de OCPs (Σ HCH, Σ Clores, Σ Drinas, Σ Endosulfans e Σ DDTs), em cada ponto nos períodos seco e chuvoso, respectivamente, e, na Tabela 20, a estatística descritiva para o somatório dos grupos.

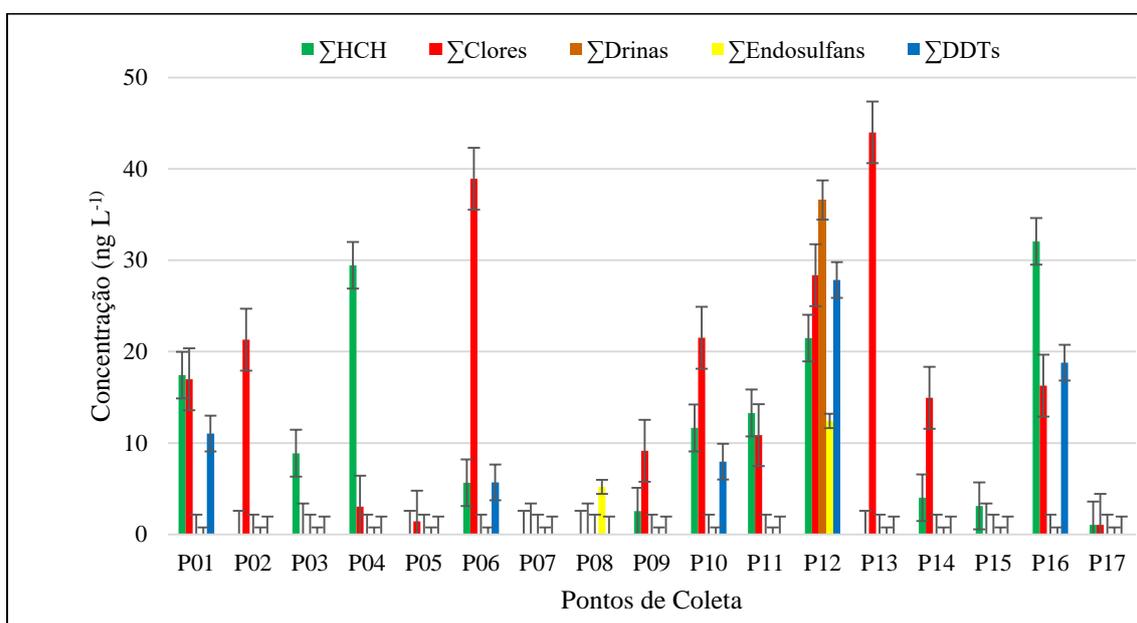


Figura 17: Gráfico da soma dos metabólitos de cada grupo de pesticidas organoclorados por ponto de amostragem (Σ HCH, Σ Clores, Σ Drinas, Σ Endosulfans, and Σ DDTs) no período seco. Obs.: Para uma melhor visualização dos resultados no gráfico o somatório de HCH e Clores foram reduzidos em dez vezes da concentração inicial na amostra do ponto P12.

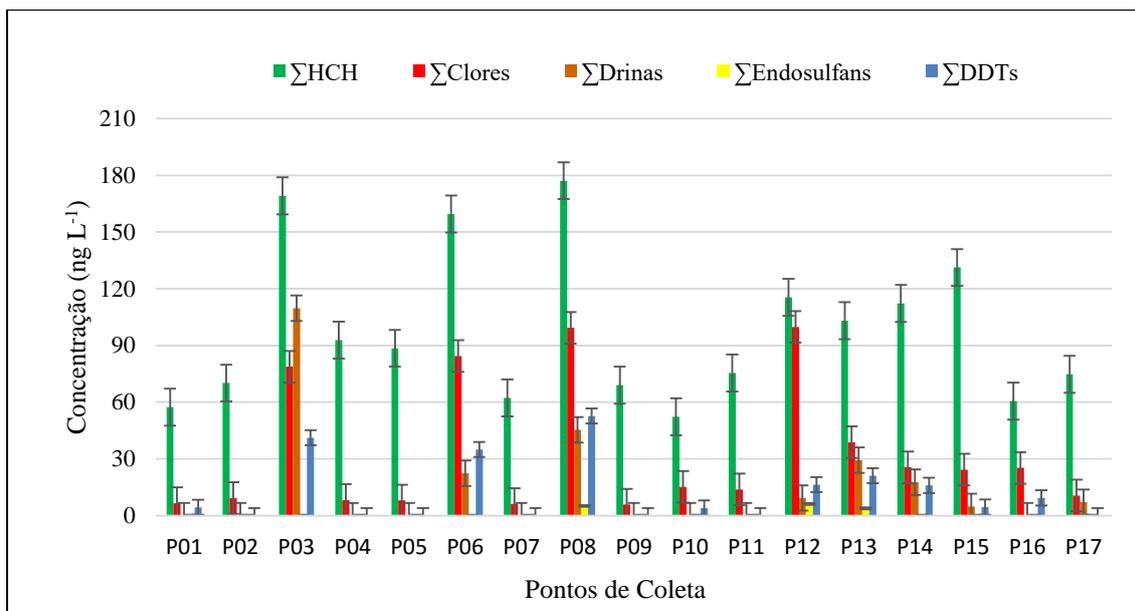


Figura 18: Gráfico da soma dos metabólitos de cada grupo de pesticidas organoclorados por ponto de amostragem (Σ HCH, Σ Clores, Σ Drinas, Σ Endosulfans, and Σ DDTs) no período chuvoso. Obs.: Para uma melhor visualização dos resultados no gráfico o somatório de HCH foi reduzido em dez vezes da concentração inicial nas amostras dos pontos P13 e P14.

Tabela 20: Análise descritiva das concentrações do somatório dos grupos OCPs (ng L^{-1}) e teste de comparação dos períodos hidrológicos.

Grupos OCPs	S	C	<i>p</i> -valor
	Mean (min - max)	Mean (min - max)	
Σ HCH	20,224 (ND – 214,724)	212,265 (52.243 – 1.122,080)	0,023228
Σ Clores	13,398 (ND – 43,996)	32,923 (5.823 – 99,760)	0,037797
Σ Drinas	2,153 (ND – 36,593)	14,443 (ND – 109,636)	0,092032
Σ Endosulfans	1,036 (ND – 12,414)	0,887 (ND – 6,207)	0,871631
Σ DDTs	4,195 (ND – 27,847)	12,023 (ND – 52,667)	0,088206

As maiores cargas de resíduos de Σ HCH foram observadas nos pontos P14 (C), P13 (C) e P12 (S), com concentrações de 1.122,080, 1.031,152 e 214,724 ng L^{-1} , respectivamente. Esses pontos estão localizados em afluentes do rio principal com intensa atividade agrícola, com maior expansão no início do século XXI, tendo batido, a cada ano, recorde no tamanho das áreas ocupadas para o cultivo e, conseqüentemente, na produção^{25,208,326,327,410}.

As médias das concentrações totais dos resíduos de Σ HCH entre os períodos hidrológicos tiveram diferença estatística significativa ($p < 0,05$), com 20,224 ng L⁻¹ e 212,265 ng L⁻¹ para o seco e chuvoso, respectivamente. A maior concentração dos resíduos no período chuvoso é explicada pelo escoamento superficial do solo nas áreas agrícolas, que aumenta a erosão, fazendo com que os resíduos de OCPs sejam carregados para os corpos d'água⁵⁴.

O HCH era utilizado na indústria e na agricultura e teve a venda proibida no Brasil no ano de 1985³⁷³⁻³⁷⁵. Essa substância possui degradação lenta, podendo persistir no ambiente por vários anos, com exceção do γ -HCH, que possui meia-vida de 24 dias e é facilmente degradado por microrganismos e isomerizado fotoquimicamente em α -HCH^{81,82,374,378}. As concentrações dos resíduos de γ -HCH foram quantificados em vários pontos de coleta, com destaque para o período chuvoso com variação entre 49,049 ng L⁻¹ (P10) e 1,013,119 ng L⁻¹ (P14); todas amostras quantificadas estavam abaixo do valor máximo permitido (VMP), 2,000 ng L⁻¹, pela legislação brasileira, para o consumo humano, mas muitos pontos com concentrações acima do recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS), 50 ng L⁻¹ ^{142,144}.

Os Σ Clores tiveram concentrações mais elevadas nos pontos P12 (S), P12 (C) e P08 (C), com concentrações de 283,661, de 99,760 e de 99,359 ng L⁻¹, respectivamente. O P12 está localizado no Rio Borá, um dos principais afluentes do Rio de Ondas, amplamente utilizado para irrigação que pode ser um dos fatores que podem contribuir para os elevados índices²⁰⁸. Já o P08 fica logo após o encontro do Rio Borá com o Rio de Ondas, evidenciando contribuição do poluente para o rio principal. A forma de epóxido foi quantificada no período chuvoso com mediana 0,438 ng L⁻¹, pois é mais estável do Heptacloro em sistemas biológicos^{383,384}.

As concentrações médias do Σ Clores entre os períodos hidrológicos apresentaram diferença estatística significativa ($p < 0,05$), com 13,398 ng L⁻¹ e 32,923 ng L⁻¹ nas estações seca e chuvosa, respectivamente. Os “clores” têm o seu uso proibido para finalidades agrícolas no Brasil desde 1985; todavia, concentrações dos resíduos de Heptacloro estavam acima do VMP para o consumo humano, que correspondem a 30 ng L⁻¹ nos pontos P12 (S) e P12 (C), com concentrações de 191,557 e de 72,039 ng L⁻¹ ^{142,374,376}. O Heptacloro epóxido e o Metoxicloro, que tem VMP de 30 e 20,000 ng L⁻¹, respectivamente, apresentaram concentrações abaixo do valor máximo, mas foram quantificados na maior parte das amostras, o que denota preocupação devido à alta toxicidade dessas substâncias para a saúde de espécies aquáticas e humanas ^{66,98}.

Σ Drinas, Σ Endosulfans e Σ DDTs não apresentaram diferença estatística significativa entre os períodos hidrológicos, apresentando concentrações médias de 2,153, de 1,036 e de 4,195 ng L⁻¹ no período seco, e de 14,443, 0,887 e de 12,023 ng L⁻¹ no período chuvoso. O uso do Aldrin e DDT foi proibido em todo Brasil em 1985, sendo permitida a sua utilização até o fim do prazo de validade do produto em estoque ⁷⁶. Já o Endosulfan foi totalmente banido do Brasil apenas em julho de 2013 ⁹⁴. Dentre esses três grupos, apenas o Endrin no ponto P3 (C) estava com concentração acima do VMP (60 ng L⁻¹), porém os resíduos de todos os pesticidas e seus metabólitos foram quantificados em várias amostras em ambos os períodos de coleta, mostrando a sua alta persistência no ambiente.

Com a resistência à degradação e persistência em corpos de organismos vivos e no meio ambiente por vários anos ^{81,82,247,248}, os pesticidas organoclorados foram banidos para o uso agrícola no Brasil. Entretanto, foram substituídos pelos organofosforados, que, apesar de degradarem rapidamente e não se acumularem em tecido adiposo, são os mais tóxicos da classe dos pesticidas agudos ^{245,249}.

Organofosforados (OPs)

Entre os resíduos de OPs, as concentrações totais foram maiores para Metil Paration (1.276,923 ng L⁻¹), Malation (658,302 ng L⁻¹) e Etion (504,585 ng L⁻¹) no período seco, e para Malation (1.244,936 ng L⁻¹), Etion (550,834 ng L⁻¹) e Metil Paration (173,935 ng L⁻¹) no chuvoso, como observa-se na Figura 18.

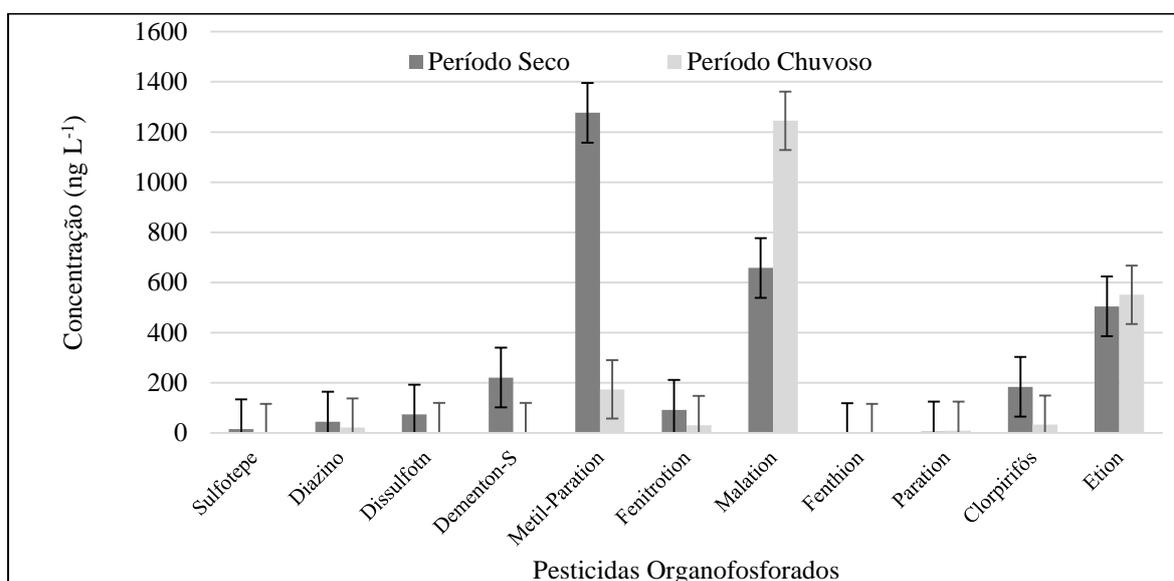


Figura 19: Somatório das concentrações sazonais dos pesticidas organofosforados na BHRO.

As concentrações de Metil Paration variaram na faixa de 22,876 a 113,894 ng L⁻¹ no período seco e de ND a 37,774 ng L⁻¹ para o chuvoso. Em comparação com rio Tapi, na Índia, com níveis de concentração variando entre ND e 480 ng L⁻¹, nosso estudo mostrou que os níveis quantificados estavam inferiores, mas superiores aos níveis do reservatório Tighra Gwalior, Madhya Pradesh, Índia, com amostras coletadas no inverno, verão, pré-moção e pós-moção, obtendo concentrações de 12,27 ng L⁻¹, 3,03 ng L⁻¹, 3,48 ng L⁻¹ e de 2,51 ng L⁻¹, respectivamente^{159,411}. Em estudo realizado na bacia hidrográfica do Rio Camanducaia, no Brasil, este pesticida não foi quantificado em nenhuma amostra⁴¹².

Em países desenvolvidos, o Metil Paration tem o uso proibido, mas, em países em desenvolvimento, como o Brasil e a Índia, são amplamente utilizados^{51,304}. Ele é um inseticida extremamente tóxico, com ampla aplicabilidade nas culturas da área de estudo, como a soja, o milho e o algodão¹²³. Apesar das concentrações, no presente estudo, estarem abaixo do VMP pela legislação brasileira, os resíduos foram quantificados em 100% das amostras no período seco e em 35% das amostras no período chuvoso, o que evidencia o uso constante em áreas de irrigação próximo ao leito dos rios, cujos muitos canais foram suprimidos²⁷. A menor quantificação no período chuvoso pode ser justificado pela maior diluição desses resíduos, além da ação da degradação microbiana em fase aquosa³⁰⁵. Mais estudos devem ser realizados para verificar sua importância como contaminante emergente nas águas superficiais da BHRO.

Para o período chuvoso, os maiores níveis totais foram do Malation, com variação entre ND e 786,394 ng L⁻¹ e ND a 111,701 ng L⁻¹ para o seco, com quantificação em 59 % e em 70 % das amostras, respectivamente. Em estudo realizado na bacia agrícola da maior região de cana-de-açúcar do mundo, localizada no Estado de São Paulo, o Malation foi detectado em apenas 1% (n =21) das amostras com variação entre 60,7 e 110 ng L⁻¹ ²³⁶. Ao contrário das plantações de cana-de-açúcar, que não possuem uma ampla aplicação, no oeste baiano, ele geralmente é utilizado na aplicação foliar em culturas como o algodão, café, soja, frutas e hortaliças, como no controle do bicudo (*Anthonomus grandis*), que afeta o algodão da região^{123,299}.

O Etion teve níveis totais dos resíduos bem semelhantes entre os dois períodos sazonais, sendo detectado em 100% das amostras do período seco, e em 88% no período chuvoso, com concentrações médias de 29,704 e 32,469 ng L⁻¹, respectivamente. Em comparação com o estudo realizado na região norte da província de Cartago, Costa

Rica, com três microbacias que pertencem à bacia do Reventazón-Parismina, a detecção foi de apenas uma amostra com concentração de $1,920 \text{ ng L}^{-1}$ ⁴⁰². Já reservatório Tighra Gwalior, Madhya Pradesh, Índia, a detecção foi em 75% ($n = 8$) das amostras coletadas, com concentrações médias de 1,97; 0,54; 0,98 e de $0,41 \text{ ng L}^{-1}$, para o inverno, verão, pré-monção e pós-monção, respectivamente ¹⁵⁹. Nas águas superficiais do Rio Abou Ali, norte do Líbano, a detecção foi em 30% das amostras, com médias entre 0 e 70 ng L^{-1} , entre os pontos de amostragem ¹⁶⁹. A alta detecção na área do presente estudo pode estar relacionado com a aplicação na cultura do algodão ¹²³. Todavia, a legislação brasileira não estabelece VMP para este poluente, tornando-se uma grande preocupação para programas de monitoramento em águas superficiais.

Os níveis totais dos pesticidas Diazinon, Dissulfoton, Dementon-S, Fenitroton, Paration e Clorpirifós apresentaram concentrações de 45,194, 73,572, 220,956, 92,307, 5,368 e $183,712 \text{ ng L}^{-1}$ no período seco, e de 21,644, 3,003, 2,725, 30,912, 8,876 e $33,110 \text{ ng L}^{-1}$ para o período chuvoso. O sulfotepe foi quantificado em apenas uma amostra com concentração de $15,091 \text{ ng L}^{-1}$ no período seco, e o Etion não foi quantificado em nenhuma amostra nos dois períodos sazonais. Para essas substâncias, também, não há VMP em água potável estabelecido pela legislação brasileira, mas pelo guia da OMS ¹⁴⁴ e da Comunidade Europeia (CCE) ¹⁴⁷, as concentrações individuais no presente estudo estão abaixo dos níveis máximos permitidos.

Tiocarbamato

Os tiocarbamatos são um subgrupo dos pesticidas carbamatos com aplicação pré-emergencial em plantas infestantes na cultura do arroz, sendo classificados como ligeiramente tóxico (classe III) e de ligeira persistência no ambiente ^{119,120,123}. O Molinato não apresentou diferença estatística significativa entre os períodos sazonais

com variação entre ND e 21,705 ng L⁻¹ para o período seco, e ND a 13,196 ng L⁻¹ para o chuvoso. Todas as concentrações dos resíduos estavam abaixo do VMP para água potável pela legislação brasileira.

Piretróides

Os piretróides são inseticidas utilizados tanto na agricultura quanto como domissanitários e industriais, mas com baixa toxicidade quando comparado com outros pesticidas¹²³. No presente estudo, os resíduos de piretróides investigados foram Binfethrin, Permetrinas 1 e 2, com concentrações médias de 13,425; 20,500 e de 14,774 ng L⁻¹ no período seco, e de 12,461; 5,297 e 3,286 ng L⁻¹ no período chuvoso não apresentando diferença estatística ($p>0,05$) entre a distribuição sazonal. No monitoramento espaço temporal realizado nas quatro principais cabeceiras do Rio Chenab, Paquistão, os níveis foram semelhantes, com concentrações médias de 47 ng L⁻¹ e ND no inverno, e 59 ng L⁻¹ e 51 ng L⁻¹ no verão para Permitrin e Binfethrin, respectivamente⁴¹³. Esses pesticidas possuem aplicação foliar nas culturas de algodão, café, milho, feijão e soja, as quais são cultivados na área de estudo^{123,261}. As concentrações dos resíduos de Permetrinas 1 e 2 estão abaixo dos VMP para a legislação brasileira, e o Binfethrin não possui VMP.

Estrobilurina

Os pesticidas estrobilurinas são antibióticos naturais derivados de fungo, tendo como um dos ingredientes ativos o Azoxistrobina^{126,127}. Ele possui vasta aplicação em plantações agrícolas da BHRO e foram quantificados em 94% das amostras no período seco, e em 100% das amostras no período chuvoso, com concentrações médias de 27,248 ng L⁻¹ e 47,227 ng L⁻¹, respectivamente. Essas concentrações médias foram

superiores à média quantificada nas águas da bacia hidrográfica do Mediterrâneo, no centro-leste da Espanha, de 0,70 ng L⁻¹ 280. O Azoxistrobina tem sido utilizado para o controle de doenças fúngicas provocadas no algodão, podendo ser a fonte dos resíduos nas águas da BHRO. A legislação brasileira não estabelece VMP para essa substância na água.

Análise Multivariada

A Análise de Componentes Principais (APC) foi aplicada no estudo dos dados com o propósito de realizar o agrupamento das variáveis pesticidas²⁰⁵. O critério utilizado para determinar a quantidade de fatores que seriam extraídos foi de no mínimo 60% de explicação da variância e com autovalores maiores que 1, o que, conforme a Tabela 21, mostra que a PC1 e a PC2 se enquadram, acumulando uma explicação de aproximadamente 77% da variância total encontrada^{414,415}.

Tabela 21: Os autovalores e variações dos componentes principais APCs para os locais de monitoramento.

Componentes	Autovalores	Variância	Variância acumulada
PC1	6,717499	55,97916	55,9792
PC2	2,508883	20,90736	76,8865
PC3	1,452542	12,10451	88,9910

A PC1 explicou 55,98 % das variância total das variáveis, que incluiu DDD, Dd, Es2, α -HCH e Hp. A PC2 explicou 20,91 % da variância observada, contendo DDE, DDT, γ -HCH, δ -HCH, EdAd, Mt e EdCt. Os demais parâmetros não apresentaram correlação positiva e, conseqüentemente, não contribuíram para a avaliação do estudo da distribuição dos resíduos de pesticidas nas águas da BHRO nos pontos selecionados, sendo não utilizados ou considerados como variáveis suplementares.

A Figura 19 apresenta o gráfico de pesos das variáveis ativas, evidenciando 2 grupos diferentes que estão correlacionados. O grupo 1 inclui DDD, Dd, Es2, α -HCH e Hp, e o grupo 2, DDE, DDT, γ -HCH, δ -HCH, EdAd, Mt e EdCt.

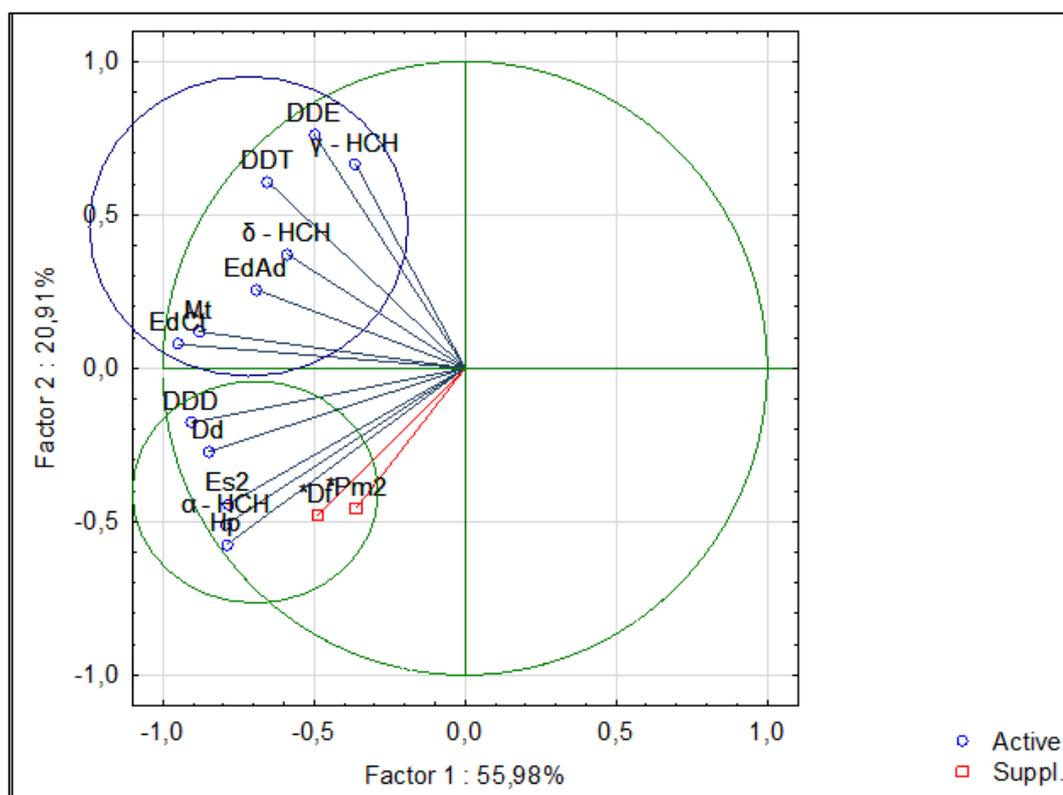


Figura 20: Correlação entre os resíduos de pesticidas em amostras de água da BHRO.

Os dois grupos formados são representados por pesticidas organoclorados que tiveram o seu uso banido para agricultura no Brasil devido à alta persistência no ambiente e à toxicidade para organismos vivos. A forte correlação entre esses parâmetros evidencia a contaminação histórica na região devido à expansão agrícola. O gráfico de dispersão dos pontos avaliados na PC1 e PC2, na Figura 20, colabora com esses resultados ao separar os pontos de acordo com as estações de coleta, mostrando forte correlação do período chuvoso com variáveis ao serem separadas nos mesmos quadrantes.

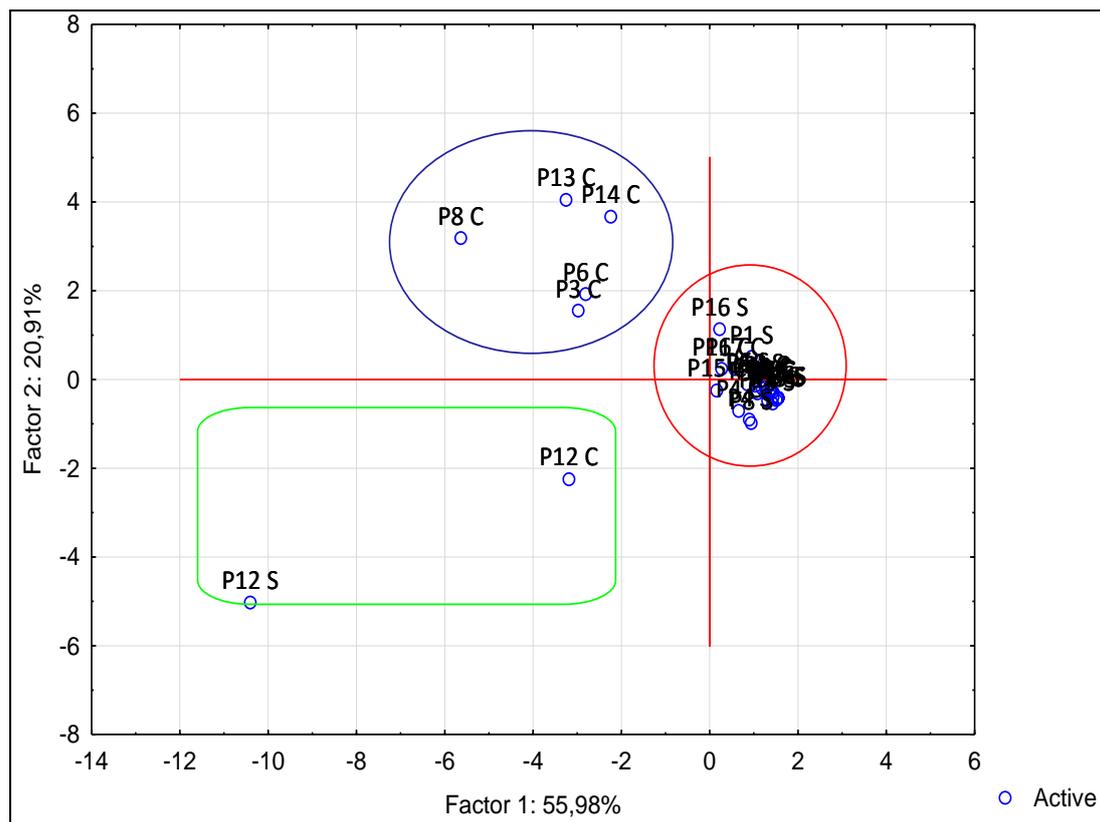


Figura 21: Distribuição do diagrama de ordenação dos pontos amostrais em função dos componentes principais para a BHRO.

A distribuição dos pontos possibilitou a separação de três grupos, sendo o grupo vermelho com maior número de pontos formado por todos coletados no período seco, e P1, P2, P4, P5, P7, P9, P10, P11, P12, P15, P16 e P17 do período chuvoso; o grupo verde formado por P12S P12C; e o grupo azul formado por P3C, P6C, P8C, P13C e P14C. O grupo vermelho é formado por pontos com níveis mais baixos dos resíduos de pesticidas quantificados. O grupo verde mostra que os pontos estão fora do padrão de distribuição, indicando ser tratado como outlier, com carga pontual nos dois períodos de coleta, sendo, por isso, necessária uma investigação mais detalhada. O grupo azul é formado por amostras coletadas no período chuvoso, localizado em áreas com grande supressão da vegetação nativa e, conseqüentemente, maior lixiviação do solo, elevando os níveis dos resíduos nos corpos d'água.

Avaliação de risco ambiental

A avaliação de risco foi adequada para a maior parte dos pesticidas estudados, com exceção do Etion, Bifentrina, α -Endosulfan e Sulfotepe. O Etion e Bifentrina

apresentaram valores de proteção para a vida aquática inferior ao LQ do método. α -Endosulfan e Fenthion não foram quantificados em nenhum período de coleta, e o sulfotepe por não apresentar critérios à proteção aquática nos guias disponíveis na literatura. Os critérios de qualidade da água utilizados para a determinação do quociente de risco, bem como o alcance de cada pesticida quantificado com relação ao QR para a vida aquática, nos dois períodos de coleta, estão disponíveis na Tabela 22. O QR para o DDD, Endrin e Endrin aldeído no período seco, assim como o Endosulfan sulfato, Fenitrothion e Paration foram determinados em apenas uma amostra, por estarem acima do LQ apenas nessas amostras.

Tabela 22: Avaliação de risco para a vida aquática: quociente de risco máximo e mínimo calculado para cada pesticida nos períodos seco e chuvoso.

Composto alvo	Proteção da vida aquática		Período Seco		Período Chuvoso	
	Critérios de qualidade da água (ng L ⁻¹)	Referências	QR _{mín.}	QR _{máx.}	QR _{mín.}	QR _{máx.}
Organoclorados						
α - HCH	20	416	0,052	6,339	0,054	2,165
γ - HCH	20	417	0,148	2,743	2,452	50,656
β - HCH	20	416	0,122	0,346	0,173	1,758
δ - HCH	20	416	0,144	1,515	0,191	2,768
Heptacloro	0,03	418	101,07	6,385,23	83,378	2,401,30
			7	2		7
Aldrin	2	419	0	0	1,266	1,510
Heptacloro epóxido	5	416	0	0	182,67	309,175
					3	
DDE	0,6	416	3,918	6,741	3,370	11,239
Dieldrin	2	420	2,046	8,415	2,014	4,208
Endrin	10	416	0,332	0,332	0,488	9,262
β -Endosulfan	5	416	1,041	2,483	0,521	1,241

DDD	0,64	416	3,046	31,046	12,577	21,958
Endrin aldeído	590	416	0,009	0,009	0,005	0,013
Endosulfan sulfato	5	416	0	0	0,491	0,491
DDT	10	416	0,567	1,474	0,398	3,187
Endrin cetona	2,78	416	0,01	0,01	0,002	0,009
Metoxicloro	7,8	421	1,122	11,808	0,747	10,124
Tiocarbamato						
Molinato	7,6	422	0,282	2,856	0,28	1,736
Organofosforados						
Diazinon	17	416	0,152	1,094	0,124	1,149
Dissulfoton	4	423	0,932	7,315	0,354	0,397
Dementon-S	560	416	0,003	0,118	0,002	0,003
Metil Paration	16,6	424	1,378	6,861	0,939	2,276
Fenitroton	8,7	425	0,246	2,007	3,553	3,553
Malation	6	426	2,065	18,617	0,447	131,066
Paration	2,5	422	0,802	1,345	3,550	3,550
Clorpirifós	33	427	0,108	0,907	0,057	0,219
Piretróides						
Permetrina 1	0,47	428	14,635	246,853	7,762	204,242
Permetrina 2	0,47	428	11,273	169,614	6,992	196,838
Estrobilurina						
Azoxistrobina	950	429	0,007	0,071	0,009	0,131
RQ_{soma}			179,35	6,973,77	314,86	3,376,23
			8	9	9	0

Das vinte e nove substâncias analisadas para o RQ, 59 % (período seco) e 76 % (período chuvoso) foram superiores a 1, indicando um cenário crítico para a proteção da

vida aquática na BHRO. Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Albuquerque *et al.* (2016)⁴⁰⁴, quando o risco potencial foi observado para 59 % (n=14) dos pesticidas estudados em cinco estados brasileiros. Os maiores riscos foram observados no Heptacloro, DDE, Dieldrin, β -Endosulfan, Fenitrothion Permetrina 1 e 2 no período seco, e γ -HCH, Heptacloro, Aldrin, Heptacloro epóxido, DDE, Dieldrin, DDD, Permetrina 1 e 2 no período chuvoso, com $RQ_{\min.}$ maior que 1, indicando alto risco entre as amostras quantificadas.

Para o consumo humano, o alto risco foi observado para o Heptacloro nos dois períodos de coleta, e Azoxistrobina no período chuvoso, que alcançaram níveis de RQs acima de 1, indicando perigo para a ingestão de água não tratada, como observa-se na Tabela 23. Os limites máximos para o consumo humano na legislação brasileira²⁶⁸ para o Heptacloro são iguais aos da União Europeia (UE)¹⁴⁷, contudo, para o Azoxistrobina, a resolução não estabelece limites máximos.

Tabela 23: Avaliação de risco de água potável: quocientes mínimo e máximo calculados para cada pesticida e a soma dos quocientes para os 29 compostos analisados.

Composto alvo	Consumo Humano		Período Seco		Período Chuvoso	
	Critérios de qualidade da água (ng L ⁻¹)	Referências	$QR_{\min.}$	$QR_{\max.}$	$QR_{\min.}$	$QR_{\max.}$
Organoclorados						
α -HCH	1000	268	0,001	0,1268	0,0011	0,0433
γ -HCH	2000	268	0,0015	0,0274	0,0245	0,5066
β -HCH	1000	268	0,0024	0,0069	0,0035	0,0352
δ -HCH	1000	268	0,0029	0,0303	0,0038	0,0554
Heptacloro	30	268	0,1011	63,852	0,0834	24,013
Aldrin	30	268	0	0	0,0844	0,1006
Heptacloro	30	268	0	0	0,1827	0,3092

epóxido						
DDE	1000	268	0,0024	0,004	0,002	0,0067
Dieldrin	30	268	0,1364	0,561	0,1343	0,2805
Endrin	600	268	0,0055	0,0055	0,0081	0,1544
β-Endosulfan	20000	268	0,0003	0,0006	0,0001	0,0003
DDD	1000	268	0,0199	0,0199	0,008	0,0141
Endrin aldeído	30	268	0,1864	0,1864	0,0932	0,2596
Endosulfan sulfato	20000	268	0	0	0,0001	0,0001
DDT	1000	268	0,0057	0,0147	0,004	0,0319
Endrin cetona	30	268	0,9225	0,9225	0,162	0,7936
Metoxicloro	20000	268	0,0004	0,0046	0,0003	0,0039
Tiocarbamato						
Molinato	6000	268	0,0004	0,0036	0,0004	0,0022
Organofosforados						
Diazinon	6000	268	0,0004	0,0031	0,0004	0,0033
Dissulfoton	100	147	0,0373	0,2926	0,0142	0,0159
Dementon-S	100	147	0,018	0,6587	0,0129	0,0144
Metil Paration	9000	268	0,0025	0,0127	0,0017	0,0042
Fenitrotion	800	430	0,0027	0,0218	0,0386	0,0386
Malation	60000	268	0,0002	0,0019	0	0,0131
Paration	10000	430	0,0002	0,0003	0,0009	0,0009
Clorpirifós	30000	268	0,0001	0,001	0,0001	0,0002
Etion	100	147	0,1337	0,7356	0,0528	18,407
Piretróides						
Bifentrina	100	147	0,0438	0,7224	0,0294	0,9238
Permetrina 1	20000	268	0,0003	0,0058	0,0002	0,0048
Permetrina 2	20000	268	0,0003	0,004	0,0002	0,0046
Estrobilurina						
Azoxistrobina	100	147	0,0705	0,6752	0,0836	12,421

Na UE, a maioria dos pesticidas individuais tem um limite legal na água potável de 100 ng L⁻¹, e apenas quatro têm o limite mais estrito de 30 ng L⁻¹. Se mais de um pesticida for encontrado na água potável, o somatório de todos os pesticidas juntos tem um limite legal de 500 ng L⁻¹ ¹⁴⁷. No nosso estudo, 24% e 53% das amostras, nos períodos seco e chuvoso, respectivamente, apresentaram pelo menos um pesticida acima dos limites da resolução da UE (Anexos 1 e 2). Assim, é necessária uma avaliação precoce para ações de mitigação para tomada de decisões a fim de conter o processo de contaminação.

CONCLUSÃO

Este estudo é o primeiro a documentar uma análise abrangente (número de pesticidas, amostras e períodos de coleta) dos níveis de resíduos de pesticidas na BHRO, fornecendo informações muito úteis para avaliação da contaminação das águas em decorrência de práticas agrícolas realizadas na área de estudo. As concentrações totais dos resíduos de pesticidas não apresentaram diferença significativa entre os períodos sazonais e quando avaliados individualmente; apenas γ -HCH, Metoxicloro, Dementon-S, Metil Paration, Fenitrothion, Clorpirifós e Azoxistrobina tiveram diferença significativa. Para o somatório dos grupos de OPPs, Σ HCHS e Σ Chlores tiveram diferença estatística significativa entre os períodos, com concentrações mais elevadas no período chuvoso, devido à lixiviação dos solos das áreas agrícolas. O Heptacloro se destacou entre os organoclorados por apresentar níveis acima do máximo permitido para o consumo humano pela legislação brasileira e europeia (30 ng L⁻¹), com concentrações que alcançaram 191,557 e 72,039 ng L⁻¹, nos períodos seco e chuvoso, respectivamente. Entre os OPs tiocarbamato, piretróides e estrobilurina, não houve diferença significativa entre a distribuição sazonal. A PCA mostrou grande influência na separação dos grupos para o período chuvoso, já que há um maior uso das substâncias no período. O P12 foi caracterizado como *outlier* por apresentar uma distribuição fora do padrão nos dois períodos de coleta, podendo estar relacionado com fontes pontuais de contaminação,

uma vez que há um grande uso das águas para irrigação durante todo ano. Além disso, o estudo mostrou risco alto para 59% (período seco) e 76% (período chuvoso) das substâncias à vida aquática. Para o consumo humano, o Heptacloro, nos dois períodos de coleta, e Azoxistrobina, no período chuvoso, mostraram risco alto pela legislação brasileira; já na legislação europeia, 24% e 53% das amostras nos períodos seco e chuvoso, respectivamente, apresentaram-se impróprias para o consumo humano. O trabalho demonstrou ser importante para a região de estudo, servindo como alerta para a adoção de medidas pelos órgãos competentes.

5.4 ESTUDO ESPAÇO-TEMPORAL DE POLUENTES NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DE ONDAS, OESTE DA BAHIA, BRASIL UTILIZANDO ANÁLISE MULTIVARIADA

INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos desempenham um papel importante para a sobrevivência do planeta^{1,2,6,431}. É por meio deles que os seres humanos atendem às suas necessidades pessoais básicas, econômicas (agricultura e industrial) e sociais^{1,2}. O seu uso de modo inadequado leva, todavia, a significativas alterações, comprometendo a sobrevivência das espécies em seu ecossistema e, por consequência, seus usos para os diversos fins^{132-134,432-434}.

As alterações na qualidade da água podem ser influenciadas por fatores naturais e antropogênicos, sendo os rios receptores de considerável carga de poluentes lançados no ar, no solo ou diretamente nas redes de drenagem^{1,132-134}. Destas, as atividades antropogênicas são as principais “contribuidoras”, ao despejar efluentes urbanos^{1,134,135}, industriais⁴³⁵⁻⁴³⁷ e agrícolas^{2,133} que, ao atingir os corpos d’água, podem representar risco e provocar sérios efeitos deletérios às espécies aquáticas e humana, devido à presença de elementos, íons e/ou substâncias altamente tóxicas^{132,433-435,437,438}.

Os poluentes podem atingir os corpos hídricos por meio de poluição difusa e pontual⁴³⁹⁻⁴⁴³. A poluição difusa, promovida pelo escoamento superficial em áreas extensas, dificulta a identificação, medição e, conseqüentemente, controle, por haver baixas concentrações dos poluentes^{46,47,255}. Por sua vez, a poluição pontual é originária de águas residuais, incluindo efluentes domésticos e industriais, atingindo os corpos d’água de forma concentrada no espaço, com localização definida e frequente produção; logo, com maiores concentrações dos poluentes^{46,255}. Essas formas de poluição podem ser identificadas por meio do estudo de parâmetros indicadores da qualidade da água, como, por exemplo, temperatura, acidez (pH), alcalinidade, dureza, cloretos, ferro, manganês, nitrogênio, fósforo, fluoretos e os componentes orgânicos e inorgânicos^{46,136}. A identificação desses poluentes permite caracterizar a qualidade da água dos corpos hídricos, bem como avaliar as principais fontes geradoras por meio de modelos matemáticos, como a análise multivariada.

A análise multivariada também contribui para avaliar possíveis fontes dos resíduos de contaminação, a partir do estudo de agrupamento e correlação de variáveis²⁰⁷. A análise de componentes principais (PCA), por exemplo, é uma técnica que pode ser aplicada quando há um grande número de variáveis, promovendo a sua redução quando utilizada a correlação dos dados²⁷⁰. Desta forma, é avaliada a contribuição de cada variável, buscando possíveis relações, de acordo com o local de estudo. Em estudo realizado na Bacia Hidrográfica do Rio de Ondas (BHRO), oeste da Bahia, Brasil, a análise de componentes principais (PCA) permitiu a identificação de dois grupos distintos, caracterizados pela influência da sazonalidade (seco e chuvoso)⁴⁴⁴. Porém, o estudo não faz relação com as principais fontes poluidoras, e existe diferença significativa entre as concentrações das variáveis nos períodos amostrados.

A BHRO fornece grande parte da água consumida pelas cidades inseridas na região, e é a fonte utilizada para produzir alimentos, principalmente por meio da irrigação, além de ser fundamental para as necessidades básicas da população. A escassez de dados na literatura e a importância cultural, social, econômica e histórica da bacia do Rio de Ondas abrem espaço para estudos de monitoramento da qualidade da água através da aplicação de ferramentas estatísticas e de índices de avaliação de contaminação ambiental. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo realizar um estudo espaço-temporal da concentração de contaminantes nas águas da BHRO, por meio da análise multivariada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização da área de estudo e pontos de coleta

A BHRO localiza-se nas coordenadas 11°55' e 12°34' de latitude sul e 46°23' e 45°0' de longitude oeste, com área de 5.157 km² ²⁰⁸. A região está inserida nas áreas territoriais das cidades de Luís Eduardo Magalhães, São Desidério e Barreiras.

Os seus limites são: ao norte, a Bacia do Rio de Janeiro; ao sul, a Bacia do Rio das Fêmeas; e, ao leste, a Bacia do Rio Grande, que comporta 32 rios perenes ao longo de seu curso, sendo todos pertencentes à Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco. Os principais afluentes da BHRO são: Rio de Pedras, Rio Borá e o Rio Vereda das Lajes. Na Figura 21, estão apresentados a localização da área de estudo e os pontos de realização das coletas.

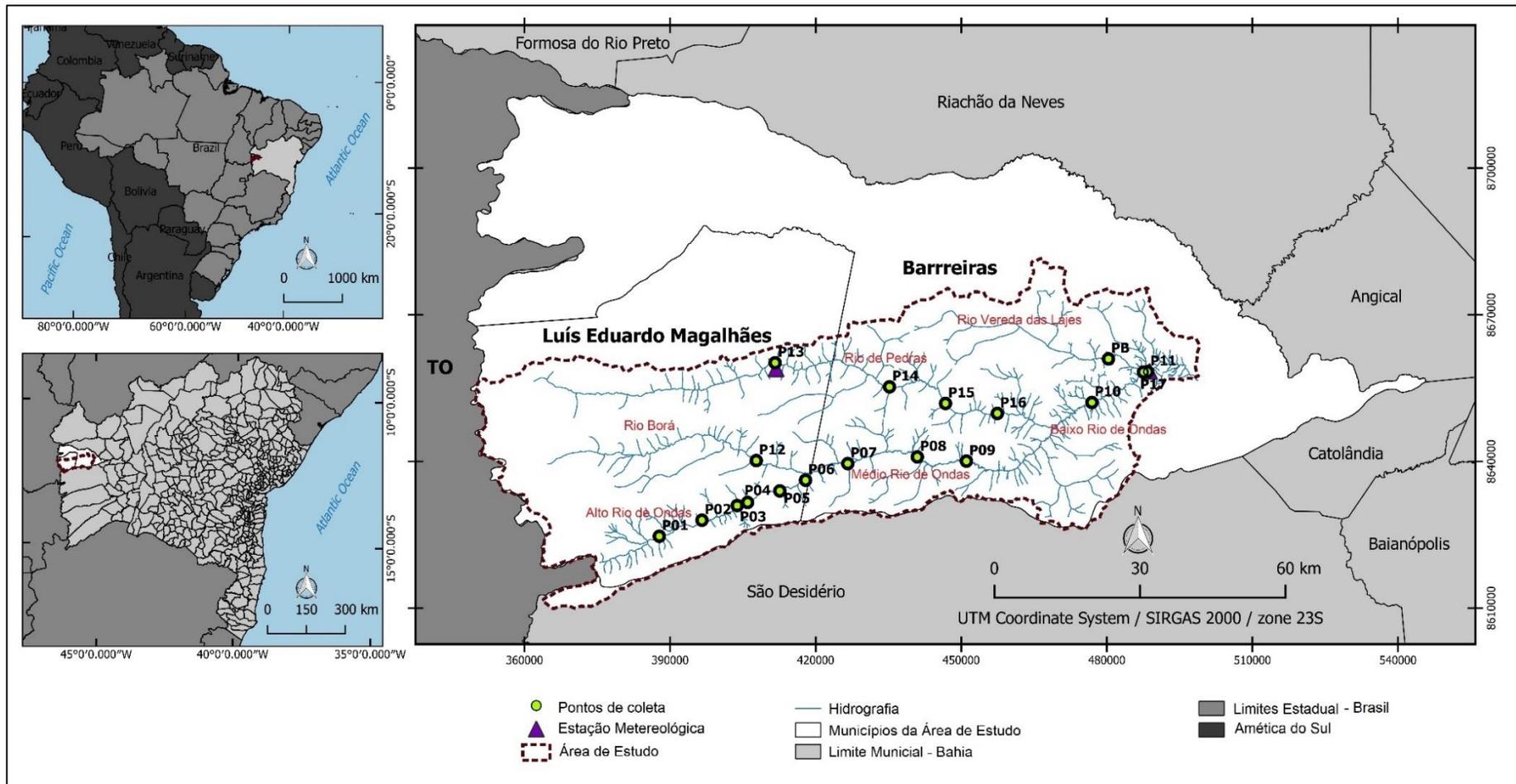


Figura 22: Localização dos pontos de coleta na Bacia Hidrográfica do Rio de Ondas.

O Oeste da Bahia, região focada no presente estudo, tem se destacado nacionalmente na produção de *commodities* agrícolas, como a soja, o milho e o algodão, com produção média anual de 42 sacas/ha em sistema sequeiro (1.270 mil hectares), e 50 sacas/ha irrigado (36 mil hectares) para soja, 145 sacas/ha em sequeiro (245,5 mil hectares) e 192 sacas/ha irrigado (7 mil hectares) para milho, e 270 arrobas/ha em sequeiro (285,3 mil hectares) e 290 arrobas/ha irrigado (22,6 mil hectares) para algodão⁴⁴⁵. Esta produção é impulsionada pelo cultivo com a utilização de pivô central, devido, principalmente, ao período extenso de estiagem. A área da BHRO, por exemplo, em 2014, possuía 190 pivôs centrais²⁰⁸ de um total com mais de mil⁴⁴⁵, o que chama atenção para a preocupação sobre a influência na qualidade da água devido ao uso e à ocupação do solo.

Para realizar a caracterização da qualidade da água e a identificação de fontes poluidoras, as coletas foram realizadas durante o período da safra 2017/2018, sendo a primeira no final da estiagem do ano de 2017 (S1), no mês de outubro, quando o solo estava sendo preparado para o plantio; a segunda coleta ocorreu após o início das chuvas (C1), mês de dezembro de 2017, início do período de plantio; a terceira coleta, no estágio final das chuvas (C2), mês de março de 2018, período de colheita de algumas culturas, como a soja e o milho; e a quarta coleta, no início da seca (S2), mês de junho de 2018, período de colheita do algodão^{216,217}. Para cada estação, foram coletadas 17 (dezessete) amostras de água superficial, em pontos distintos, distribuídos ao longo da BHRO. Uma amostra foi coletada em uma nascente com vegetação preservada, sendo identificada como Ponto de Background (PB).

Amostragem

As amostras foram coletadas em frascos de plásticos (PVC), sendo acondicionadas em caixa de isopor com gelo até a chegada no laboratório, seguindo o manual de coletas da EMBRAPA²¹⁸. Para a determinação dos metais as amostras foram acidificadas com HNO₃ diluído até pH~1,5. Em seguida as amostras foram filtradas em filtro de membrana de acetato de celulose (0,45 µm). Durante as coletas das amostras, foram determinados, com o auxílio de uma sonda multiparâmetros MMAD-5 da *Soil Control*, o pH, a Temperatura (Temp.), a Condutividade Elétrica (CE), o Total de Sólidos Dissolvidos (TDS) e a Salinidade (Sal.).

Aparelho e Condições

O método utilizado para a determinação de ânions e cátions seguiu as metodologias propostas pela *Thermo Fisher Scientific*^{222,223}, seguindo os critérios e normas do *Standart Methods for the Examination of Waterand Waste water*, edição da *American Public Health Association (APHA)*, da *American Water Works Association (AWWA)*, e da *Water Pollution Control Federation*²²⁴.

Para a determinação dos cátions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) e ânions (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{2-} e SO_4^{2-}), foi utilizado o cromatógrafo iônico (IC) com condutividade suprimida (marca Dionex, modelo Ion Chromatography System ICS-90). As características do sistema utilizado foram as seguintes: fluxo isocrático de eluente $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaHCO}_3$ 3,5:1 mM a $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ e pressão aproximada de 1500 psi; volume de injeção de $25 \mu\text{L}$ definido por alça de amostragem; detector de condutividade suprimida modelo CS5; coluna e pré-coluna do tipo troca iônica com superfície funcionalizada de alquil amônio quaternário, modelos AS14A e AG14A, respectivamente; supressor de condutividade modelo AMMS-300 regenerado com H_2SO_4 50 mM. Para ânions IonPac CS14A (P/N 056901), $4 \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$ de diâmetro de partícula Propriedades: pressão máxima: 4000 psi, faixa de pH: 2-11, grupo de troca iônica: superfície funcionalizada com alquil amônio quaternário; Pré-coluna: IonPac CG14A $4 \times 250 \text{ mm}$.

A determinação do balanço iônico das amostras foi realizada pelo produto das cargas pela concentração ($\mu\text{eq L}^{-1}$) de cada íon. Para isso, foram consideradas as espécies iônicas majoritárias presentes nas amostras que foram analisadas. O cálculo do balanço iônico mostrou que, para a maioria das amostras estudadas, os erros estavam dentro do intervalo de $\pm 20\%$, valor considerado aceitável; esses dados são apresentados em mais detalhes nos Anexos 3, 4, 5 e 6²³¹.

A quantificação dos elementos Al, Fe, Mn, Zn e Cu foi realizada por ICP/AES (5100, Agilent, Hainesport, NJ, USA). Os parâmetros operacionais foram: fluxo nebulizador de 0.70 L min^{-1} , back pressure nebulizador 307.9 kPa, fluxo de argônio no plasma de 11.98 L min^{-1} , pressão de argônio de 527.9 kPa, fluxo de gás auxiliar 1.00 L min^{-1} e potência RF 1,199.6 W.

Uso e ocupação do solo da BHRO

A fim de avaliar a mudança na cobertura vegetal da BHRO, as imagens dos satélites Landsat 5 e 8 foram utilizadas para classificação da paisagem e análise temporal entre os anos de 1985 e 2015, correspondendo a 30 anos de análise. Como referência, foram utilizadas as órbitas 220-68 e 220-69 para cobrir a área de estudo. As imagens foram obtidas em <http://earthexplorer.usgs.gov/>, um banco de dados do *United States Geological Survey* (USGS). As classes foram determinadas a partir de observações de mapas temáticos já construídos na região e considerando as limitações de resolução espectral das imagens Landsat. A partir da ferramenta *Region of Interest*, os pixels de referência foram coletados no ENVI. As classes ou elementos determinados foram: vegetação natural (cerrado), pastagem, agricultura, silvicultura, pivô de irrigação e áreas urbanas.

Análise Estatística

Os resultados analíticos foram organizados em matrizes e empregada a Estatística Descritiva a fim de facilitar a interpretação dos dados, uma vez que esta descreve as características dos dados por meio de médias, desvios padrões, porcentagens, máximos e mínimos. Para isso, foi realizado o teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov para aplicar os testes de correlação e hipótese apropriados, para as variáveis paramétricas e não paramétricas ($p < 0,05$).

Para identificar os grupos que se diferem, foram utilizados os testes Kruskal – Wallis (Teste U), para as variáveis com distribuição não paramétrica; e One-Way ANOVA e Post hoc de comparações múltiplas (Bonferroni), para as variáveis com distribuição paramétrica, a fim de identificar quais as médias distintas; para fins de representação, foi utilizado o nível de significância menos aceitável ($p < 0,05$)⁴⁴⁶.

Os dados das análises de água foram submetidos à técnica multivariada das componentes principais. Quando as concentrações estavam abaixo do LQ, um valor da metade do LD foi utilizado para não haver a perda de informações²³³.

Neste artigo, foram utilizados os componentes que conseguiram sintetizar uma variância acumulada em torno de 60% da variância total dos dados. A classificação dos valores das cargas fatoriais foi correspondente à composição absoluta das Componentes

Principais (CP), como relevante ($>0,75$), médio ($>0,50$ e $<0,75$) e irrelevante ($<0,50$)⁴⁰⁷. Para os cálculos necessários, foi utilizado o *software* Statistica versão 10.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mudança na cobertura vegetal da BHRO

As mudanças na cobertura vegetal da BHRO entre os anos de 1985 e 2015 são mostradas na Tabela 24.

Tabela 24: Classificação quantitativa do uso e ocupação do solo da BHRO.

Classes	Área 1985	Área 2015
Agricultura	7,55%	40,88%
Área Urbana	0,01%	0,38%
Cerrado (Vegetação Natural)	91,73%	52,65%
Pasto	0,68%	1,57%
Pivô de irrigação	0,03%	4,08%
Silvicultura	0,00%	0,43%
Total	100%	100%

Observa-se que houve um aumento expressivo nas atividades agropecuárias na área da BHRO, com crescimento de 569% em trinta anos, em detrimento da vegetação nativa, que sofreu uma supressão de 57,40% da sua área total no mesmo período²⁰⁸. O processo de expansão da agropecuária pelo cerrado ocorreu a partir da década de 1970, sendo diversos os fatores que convergiram para essa dinâmica²¹¹. Nessa região, a disponibilidade de terras, o fortalecimento tecnológico e financeiro e as condições climáticas e topográficas associados à disponibilidade hídrica favoreceram o crescimento do agronegócio²⁰⁸. Porém, essa dinâmica provocou mudanças significativas na cobertura vegetal da bacia.

Um estudo realizado sobre os efeitos do uso da terra e mudança da cobertura vegetal na qualidade da água do rio uMngeni, África do Sul, mostrou uma forte relação da redução da vegetação natural com o aumento nas concentrações de nutrientes nas amostras coletadas⁴⁴⁷. O aumento das concentrações dos nutrientes pode estar associado ao lançamento *in natura* de esgoto doméstico^{46,48}, adubação química de áreas agrícolas por meio do escoamento superficial⁴⁶⁻⁴⁸ ou pode ainda ser oriundo de efluentes industriais domésticos^{46,48}. Assim, o uso e ocupação do solo para as atividades agrícolas na BHRO podem estar influenciando as concentrações das variáveis neste estudo.

Análise descritiva dos dados e sazonalidade

As análises das amostras de água superficial da BHRO foram realizadas para a determinação de 23 (vinte e três) parâmetros apresentados individualmente para cada estação de coleta, em Anexo 7. Na Tabela 25, são apresentados os resultados da análise descritiva das variáveis estudadas entre os períodos seco (S1 e S2) e chuvoso (C1 e C2).

Tabela 25: Sumário das variáveis dos períodos hidrológicos do Rio das Ondas, N = 17.

Variáveis	S1	C1	C2	S2	p	VMP ^{142,448}
	Mediana (min - max)					
NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	0,068 ^{abc} (<LQ- 0,120)	0,127 ^{abcd} (<LQ-0,283)	0,100 ^{abcd} (0,042 - 0,155)	0,155 ^{bcd} (0,050 - 0,450)	0,001227	1,200
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	0,544 ^{abcd} (0,210 - 1,200)	0,650 ^{abcd} (0,220 - 1,179)	0,770 ^{abcd} (<LQ - 2,408)	0,417 ^{abcd} (0,040 - 1,615)	1,000000	-
Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	0,025 ^{abd} (<LQ - 0,100)	0,025 ^{abcd} (<LQ - 0,219)	0,135 ^{bcd} (<LQ - 0,439)	*0,030 ^{abcd} (<LQ - 0,278)	0,000549	-
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	0,331 ^{ad} (0,030 - 1,540)	*0,710 ^{abd} (0,193 - 6,60)	2,776 ^{cb} (0,414 - 7,815)	*0,494 ^{abd} (0,191 - 7,155)	0,000000	200,000
K ⁺ (mg L ⁻¹)	0,105 ^{acd} (<LQ - 0,540)	0,345 ^{bcd} (<LQ - 0,773)	0,323 ^{abcd} (<LQ - 1,571)	0,321 ^{abcd} (0,173 - 0,761)	0,046912	-
F ⁻ (mg L ⁻¹)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-	1,400
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	0,713 ^{ad} (0,540 - 1,760)	1,271 ^{cb} (0,750 - 2,120)	1,023 ^{bcd} (0,620 - 2,130)	0,733 ^{acd} (0,490 - 1,250)	0,000015	250,000
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	*0,010 ^{acd} (<LQ - 0,420)	0,514 ^{bcd} (<LQ - 1,060)	0,405 ^{abcd} (<LQ - 2,000)	0,422 ^{abcd} (0,180 - 1,170)	0,000745	10,000
PO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	*0,005 ^{abcd} (<LQ -0,450)	*0,005 ^{abcd} (<LQ - 1,720)	*0,005 ^{abcd} (<LQ - 0,670)	*0,005 ^{abcd} (<LQ - 0,610)	1,000000	
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	*0,025 ^{ad} (<LQ - 0,530)	0,588 ^{bc} (<LQ - 2,290)	0,498 ^{bc} (0,340 - 0,760)	*0,025 ^{ad} (<LQ - 0,460)	0,000205	250,000
HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	1,238 ^{abd} (<LQ - 5,200)	1,988 ^{abd} (<LQ - 15,67)	6,309 ^{cd} (0,040 - 16,87)	3,489 ^{abcd} (0,040 - 15,89)	0,002048	-
pH	5,542 ^{abc} (4,820 - 6,970)	5,462 ^{abc} (4,720 - 6,750)	5,50 ^{abc} (4,640 - 7,000)	7,297 ^d (4,800 - 9,520)	0,000002	6,000-9,000
Sal. (mg L ⁻¹)	1,942 ^{ab} (0,001 - 7,800)	3,535 ^{abcd} (1,600 - 8,200)	5,012 ^{bcd} (1,100 - 9,600)	4,594 ^{bcd} (0,700 - 8,200)	0,004095	300,000
Cond. (µS cm ⁻¹)	4,594 ^{abd} (0,000 - 15,20)	7,876 ^{abcd} (3,100 - 16,30)	10,31 ^{bcd} (3,100 - 19,80)	8,818 ^{abcd} (1,800 - 16,70)	0,003939	-
TDS (mg L ⁻¹)	3,071 ^{ab} (0,001 - 10,40)	4,788 ^{abcd} (2,500 - 11,20)	7,053 ^{bcd} (2,000 - 12,60)	6,200 ^{bcd} (1,100 - 12,20)	0,004234	200,000

Temp. (°C)	24,85 ^a (23,60 - 26,70)	25,87 ^{bc} (24,20 - 27,80)	26,38 ^{bc} (25,00 - 28,30)	22,78 ^d (21,3 - 24,44)	0,000000	-
Al_{total} (mg L⁻¹)	0,030 ^{abcd} (<LQ - 0,049)	0,049 ^{abcd} (<LQ - 0,080)	0,047 ^{abcd} (<LQ - 0,116)	*0,038 ^{abcd} (<LQ - 0,248)	1,000000	0,100
Cu_{total} (mg L⁻¹)	*0,002 ^{abcd} (<LQ - 0,009)	0,002 ^{abcd} (<LQ - 0,004)	0,002 ^{abcd} (<LQ - 0,006)	0,002 ^{abcd} (<LQ - 0,003)	1,000000	0,009
Fe_{total} (mg L⁻¹)	0,026 ^{acd} (<LQ - 0,084)	0,096 ^{bc} (<LQ - 0,419)	0,051 ^{abcd} (<LQ - 0,128)	0,026 ^{acd} (<LQ - 0,098)	0,005524	0,300
Mn_{total} (mg L⁻¹)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-	0,100
Zn_{total} (mg L⁻¹)	*0,003 ^{abcd} (<LQ - 0,078)	0,005 ^{abcd} (<LQ - 0,026)	0,006 ^{abcd} (<LQ - 0,018)	0,002 ^{abcd} (<LQ - 0,006)	1,000000	5,000

As médias com diferentes letras sobrescritas são estatisticamente diferentes após o ajuste do teste de Bonferroni ($p < 0,05$); *Comparações usando o teste Kruskal-Wallis (Mediana - Dados não paramétricos); p = menor valor de p para o grupo comparado; LQ – Limite de Quantificação.

Para identificar os grupos que se diferem, foram utilizados os testes Kruskal – Wallis, para as variáveis com distribuição não paramétrica; One-Way ANOVA e Post hoc de comparações múltiplas (Bonferroni) para as variáveis com distribuição paramétrica, a fim de identificar as médias estatisticamente distintas. Nota-se que, para os parâmetros Ca^{2+} , PO_4^{2-} , Al, Cu e Zn, onde $p > 0,05$, não há diferença estatística significativa entre os períodos hidrológicos. Porém, a maioria das variáveis apresentou diferenças estatisticamente significativas, i.e., $p < 0,05$ entre as medianas dos grupos, constatando a influência dos períodos hidrológicos nos parâmetros de qualidade da água para a região de estudo. Em todas as amostras, nas quatro estações de coleta, o F^{-1} e Mn_{total} estavam abaixo do limite de quantificação (LQ).

As concentrações de Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Temp. e Fe_{total} foram as mais elevadas no período chuvoso, mostrando diferença significativa entre estações de estiagem e chuvosa. Os íons Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-} podem estar associados, possivelmente, a fontes antropogênica, como efluentes domésticos, fertilizantes e fossas sépticas, uma vez que há um aumento do escoamento superficial⁴⁴⁹. A temperatura da água poderá ser afetada por fatores naturais e antropogênicos de troca de energia, modificando os processos físicos, químicos e biológicos dos rios e, conseqüentemente, a sobrevivência de espécies aquáticas^{450,451}. Neste estudo, as temperaturas foram mais elevadas no período chuvoso, quando a vazão dos rios é maior, com aumento da capacidade de absorção de calor e menor captação da água para irrigação⁴⁵². O aumento nas concentrações de Fe_{total} no período chuvoso está relacionado ao aumento da lixiviação do solo da região, que, mesmo com características de baixos teores do elemento, podem chegar às redes de drenagem neste período^{26,284}.

O pH na estação de coleta S2 apresentou valores mais elevados, diferenciando-se significativamente dos demais períodos. As estações de coleta S1, C1 e C2 o pH são concordantes com os resultados apresentados em outros trabalhos na área de estudo, sendo levemente ácidos pelas características naturais da região com a presença de vegetação nativa^{453,454}. A estação S2 é afetada por fontes pontuais, podendo ter relação com a redução da temperatura das águas no mesmo período⁴⁵⁵.

Para os demais parâmetros, as concentrações foram bem semelhantes entre os períodos hidrológicos, não apresentando, em sua maioria, diferença significativa. Entretanto, observa-se que, nas coletas realizadas no período chuvoso, as concentrações médias tendem a ser um pouco mais elevadas, se justificando pela lixiviação dos solos das regiões agrícolas, com a presença de fertilizantes e corretivos de solo. A distinção

sazonal entre os parâmetros foi observada no trabalho realizado por Do Rego et al. (2014)⁴⁴⁴ na mesma área de estudo, quando a análise multivariada mostrou como as estações influenciam na concentração das espécies avaliadas.

Análises de Componentes Principais (ACP)

A Análise de Componentes Principais (ACP) foi realizada para redução do número de variáveis e para facilitar a extração de mais informações relevantes na avaliação da qualidade da água da BHRO. Para isso, utilizou-se a média de S1 e S2, para o estudo do período seco, assim como a média de C1 e C2 para o período chuvoso. Na ACP, o critério de Kaiser, que sugere a utilização apenas de componentes principais com autovalores maiores que 1, foi utilizado para selecionar o número de componentes principais (PC)^{414,456}. Além disso, o critério da variância acumulada também foi avaliado para determinar a quantidade de fatores que devem ser extraídos. Hair et al. (2009)⁴¹⁵ sugerem o patamar mínimo de 60% sendo aceitável. A Tabela 26 mostra que, apenas somando-se a PC1 e a PC2, já se enquadra dentro desses critérios, com autovalores > 1; os fatores somados explicam em torno de 66% da variância total encontrada, não sendo necessário o uso da PC3.

Tabela 26: Os autovalores e variações dos componentes do aplicativo PCA para os locais de monitoramento.

Componentes	Autovalores	Variância (%)
1	4,942752	41,18960
2	2,955825	24,63187
3	1,862045	15,51704

De acordo com Helena et al. (2000)⁴⁵⁷, fatores que possuem peso superior a 0,50 são fortes indicativos de correlação. Portanto, a PC1 explicou que 41,19% da variância dos dados incluíram Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , temperatura e condutividade. A PC2 explicou 24,63% da variância observada, contendo as variáveis PO_4^{2-} , salinidade e sólidos totais dissolvidos. Os demais parâmetros do estudo foram considerados variáveis suplementares e não contribuíram para a avaliação do monitoramento da água nos pontos selecionados.

A Figura 22 apresenta o gráfico de pesos das variáveis ativas, evidenciando 3 grupos diferentes que estão correlacionados. O grupo 1 inclui a condutividade elétrica, salinidade, TDS e PO_4^{2-} ; o grupo 2, a temperatura, Fe, SO_4^{2-} e Cl^- e o grupo 3, com Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} e HCO_3^- .

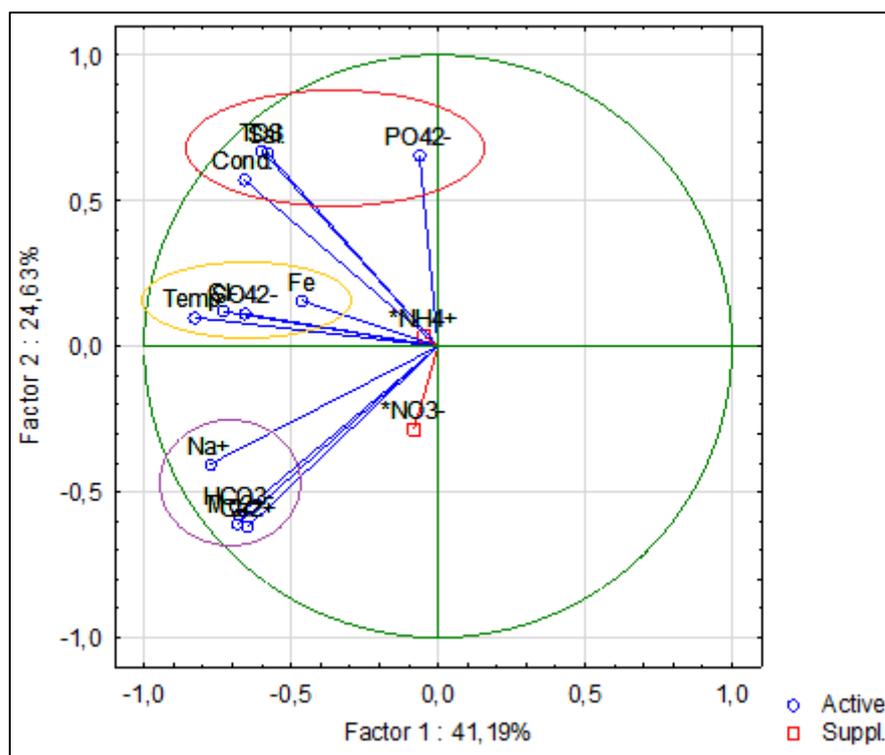


Figura 23: Gráfico de carga de correlação de parâmetros físico-químicos em pontos de amostragem (n=17).

No grupo 1, a salinidade é a quantidade total de material sólido inorgânico dissolvido em água natural, e a salinização da água refere-se a um aumento de TDS e no geral do conteúdo químico da água. A condutividade elétrica da água representa sua capacidade de transmitir a corrente elétrica em função da presença de substâncias dissolvidas, principalmente inorgânicas, que se dissociam em cátions e ânions^{458,459}. A concentração de íons PO_4^{2-} pode estar influenciando diretamente nos níveis de TDS e de condutividade, devido à relação existente com os níveis de compostos solúveis⁴⁶⁰. Portanto, esses parâmetros logicamente estão correlacionados positivamente.

Os maiores valores de salinidade, TDS e condutividade foram encontrados no P17, localizado no rio Vereda das Lajes, que é atingido por água escoada de chácaras de pequenos agricultores que criam animais em canais improvisados à montante deste ponto de coleta. Diante disso, o escoamento superficial da água das chuvas em solos fertilizados e com rejeitos de alimentação animal pode contribuir para o aumento desses parâmetros. O mesmo foi observado no trabalho realizado por Do Rego *et al.* (2014)⁴⁵³ neste aspecto.

A temperatura, o Fe_{total} e os íons SO_4^{2-} e Cl^- , que estão no grupo 2, podem ter relação com o uso de insumos agrícolas na área de estudo. O Fe tem sido empregado para a estabilização do solo e melhoria do estado de nutrientes^{461,462}. Os íons SO_4^{2-} e Cl

são utilizados na agricultura para a correção do solo (CaSO_4) e adubação (KCl), que, ao serem dissociados, tornam-se nutrientes importante para as plantas^{463,464}.

A correlação do Ca^{2+} , Mg^{2+} e HCO_3^- no grupo 3 pode ser referente à dissolução de materiais predominantes nos solos em alguns pontos da área estudada, constituído de rochas carbonáticas, principalmente calcita (CaCO_3) e dolomita (CaCO_3 e MgCO_3) do grupo Bambuí⁴⁶⁵⁻⁴⁶⁷. Porém, o Ca^{2+} e Mg^{2+} também podem ser provenientes da lixiviação de calcário de áreas agrícolas, uma vez que são importantes macronutrientes secundários na agricultura²¹⁶.

As maiores concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} e HCO_3^- foram encontrados no P1C, que é próximo à nascente do rio principal com presença de vegetação nativa, porém próximo a muitas áreas agrícolas com canais hídricos suprimidos pela agricultura²⁷. P10S e P10C também apresentaram altos valores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e HCO_3^- , podendo estar associado à “contribuição” do cárstico Bambuí^{26,467}.

O Na^+ , também presente no grupo 3, não pode ser relacionado à geologia da região em estudo, pois não apresenta a presença de halita, mineral formado por NaCl . Os P8C ($4,191 \text{ mg L}^{-1}$) e P17C ($4,482 \text{ mg L}^{-1}$) tiveram maiores concentrações de Na^+ , sendo provenientes do escoamento de água de regiões com atividade agropecuária. Portanto, as altas concentrações de Na^+ nestes pontos se justificam pelo escoamento de efluentes domésticos e agropecuários⁴⁵³.

O gráfico de dispersão dos pontos avaliados na PC1 e PC2 é apresentado na Figura 23, evidenciando a separação dos pontos no período chuvoso e no período seco, com exceção de P17S, P10S, P2C e P12C.

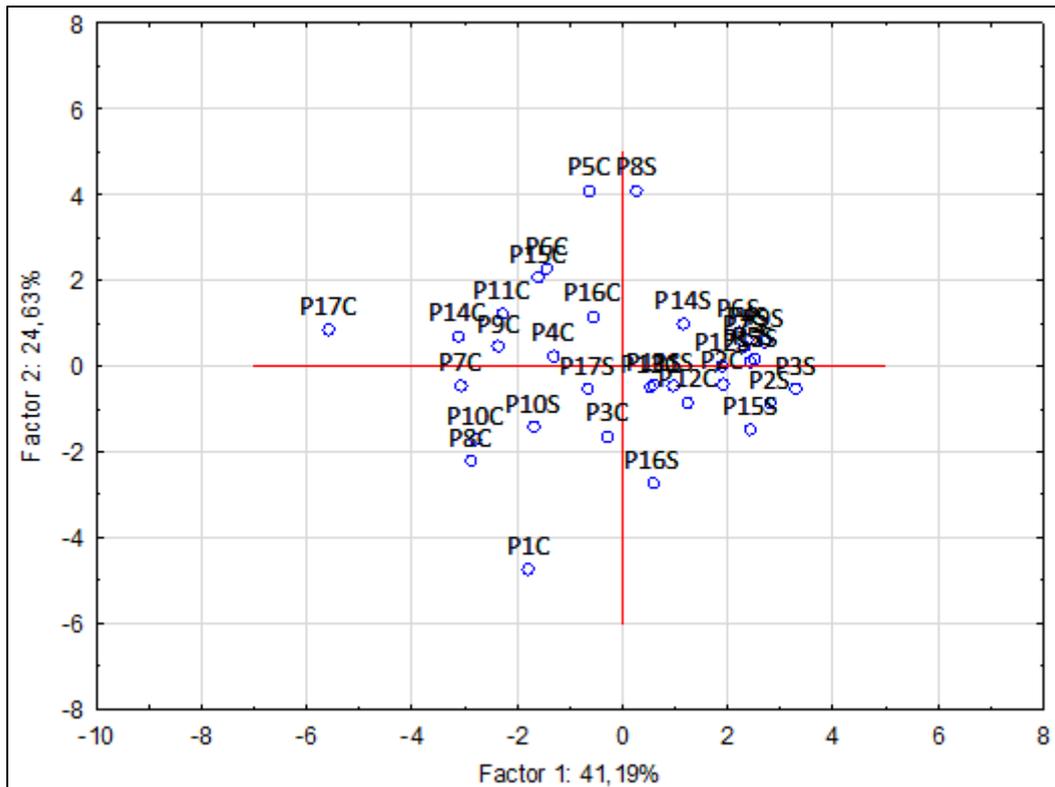


Figura 24: Distribuição do diagrama de ordenação dos pontos amostrais em função dos componentes principais para a bacia hidrográfica do Rio de Ondas.

Os pontos do período chuvoso estão nos mesmos quadrantes das variáveis avaliadas, indicando forte correlação, principalmente devido à lixiviação resíduos no solo das áreas próximas aos pontos de coleta da água. Estes resultados estão em concordância com a análise descritiva mostrada no tópico anterior.

CONCLUSÃO

A aplicação da análise multivariada possibilitou fornecer informações muito úteis para avaliação dos níveis de metais, íons e parâmetros físico-químicos na BHRO. A análise descritiva dos dados mostrou que as concentrações medianas de Ca^{2+} , PO_4^{2-} , Al, Cu e Zn foram mais elevadas no período chuvoso, mostrando diferença estatística significativa entre as estações de coleta, que pode estar relacionado com a maior lixiviação do solo, com lançamento de efluentes contendo estes poluentes. Além disso, o estudo mostrou que a região sofreu mudança significativa no uso e ocupação do solo: a agropecuária teve um crescimento de 569 % em trinta anos, enquanto a vegetação nativa sofreu supressão de 57,40 %.

Na análise multivariada, as duas componentes principais (PC1 e PC2) obtiveram variância total de 66 %, possibilitando a separação dos parâmetros em três grupos. O

grupo 1, composto pela condutividade elétrica, salinidade, TDS e PO_4^{2-} , apresenta uma correlação direta, pois explica como os níveis de íons dissolvidos na água aumentam a condutividade e a salinidade. O grupo 2, formado pela temperatura, Fe, SO_4^{2-} e Cl^- , pode ter relação com a presença de insumos agrícolas, sendo uma possível fonte. Já o grupo 3, com Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} e HCO_3^- , pode ser explicado pela dissolução de materiais predominantes nos solos de rochas carbonáticas, oriundas do Grupo Bambuí (P10, P11 e P17) e do uso de corretivos agrícolas. Esses resultados são compatíveis com as atividades realizadas na área de estudo, porém as concentrações determinadas nas amostras apresentam valores abaixo dos limites permitidos para o consumo humano para a maioria das variáveis.

6. CONCLUSÕES

Este estudo fornece a primeira investigação sobre a natureza da distribuição de poluentes emergentes na BHRO em amostras de água superficial e sedimento de fundo. Apesar da proibição para o uso agrícola de muita das substâncias investigadas, os resíduos foram amplamente encontrados, tanto em período seco quanto chuvoso. Para esta avaliação, o método aplicado para a determinação de pesticidas nas amostras de água e sedimento de fundo da BHRO mostrou-se adequado, com sensibilidade para determinação dos pesticidas nos tempos de retenção, precisão e exatidão dentro dos valores esperados para quantificação em concentrações traços e com variação dos LDs e LQs baixos para a determinação de pesticidas em água e sedimento de fundo. Nas amostras de água, os LDs variaram entre 0,30 e 1,09 ng L⁻¹, e LQs entre 0,99 e 3,62 ng L⁻¹ para α -HCH e DDT, respectivamente. Nas amostras de sedimento de fundo, os LDs e LQs variaram de 0,003 ng g⁻¹ (α -HCH) à 0,011 ng g⁻¹ (DDT) e 0,010 ng g⁻¹ (α -HCH) à 0,036 ng g⁻¹ (DDT), respectivamente. A precisão intermediária foi considerada satisfatória, independente do dia e do nível da concentração do analito, o que mostra não haver comportamento diferenciado. Os recuperação dos analitos teve variação entre 71 % (Fenitroton) e 126 % (γ - HCH) para análise em amostras de águas superficiais, e de 79 % (Molinato) a 128 % (Fenitroton) nas amostras de sedimento de fundo, estando dentro dos valores normativos para amostras complexas.

Os grupos de pesticidas apresentam características físico-químicas muito diferenciadas, o que dificultou a elaboração de um procedimento único de extração e análise, fato este que reforça a importância do trabalho realizado. Além disso, neste trabalho, os métodos de extração desenvolvidos promoveram uma significativa redução na geração de resíduos, o que o diferencia de outros procedimentos cujos resultados foram publicados.

Os resultados das concentrações dos poluentes emergentes (nesse caso, resíduos de pesticidas) mostraram níveis elevados de resíduos de pesticidas nas amostras de água e sedimento de fundo, sendo relacionados, principalmente, à lixiviação das áreas agrícolas, que transportam esses contaminantes para os corpos hídricos. Das substâncias com o uso permitido, destaca-se a substância Dimetoato nas amostras de sedimento, que teve altas concentrações nas estações secas e chuvosas, sendo encontrada também no PB, em amostras de sedimento de fundo, porém em menor concentração. Nas amostras

de água, as maiores concentrações foram para os organoclorados HCHs e Heptacloro, sendo este último quantificado em concentrações acima do máximo permitido para o consumo humano. Para as substâncias com o uso proibido (OCLs), a maioria foi quantificada nas amostras de água e sedimento como, por exemplo, DDT, podendo ter forte relação com a sua persistência no ambiente ou podendo ter relação com o uso clandestino, podendo, ainda, ser associado a impurezas de outros pesticidas com uso permitido para fins agrícolas até a data da coleta, uma vez que a relação DDT/DDE indica o uso recente.

Os mapas de concentração mostraram que áreas com maior supressão da vegetação nativa (alto e médio curso do Rio de Ondas e o Rio de Pedras) têm maiores concentrações de pesticidas, principalmente no período chuvoso, quando há maior aplicação dessas substâncias devido ao início do período de plantio. As maiores concentrações totais foram encontradas nas amostras de sedimento de fundo para o ponto P13, variando entre 20,58 e 30,86 ng g⁻¹, o que se justifica por estar localizado na área com maior supressão da vegetação nativa.

A PCA aplicada nas concentrações dos resíduos de pesticidas OCLs em sedimento de fundo possibilitou observar a distinção espacial sazonal entre os períodos seco e chuvoso, tendo havido um agrupamento das amostras no período seco, e um maior espalhamento das amostras do período chuvoso. Além disso, foi possível observar, no gráfico de carregamentos, que essa distribuição é altamente influenciada pelas concentrações de ΣHCH e ΣCiores, enquanto as demais classes de resíduos de pesticidas têm baixa influência no modelo.

Na avaliação de risco, observou-se que 59 % (período seco) e 76 % (período chuvoso) das substâncias oferecem alto risco à vida aquática (QR>1). Já para o consumo humano, apenas o Heptacloro, nos dois períodos de coleta, Etion e Azoxistrobina, no período chuvoso, mostraram risco alto pela legislação brasileira; no entanto, destaca-se que 24 % e 53 % das amostras nos períodos seco e chuvoso mostraram-se impróprias para o consumo humano pela legislação europeia, com a presença de pelo menos um pesticida acima do limite máximo permitido. Esses resultados denotam a importância do estudo para a população da região, a fim de cobrar aos órgãos competentes medidas de mitigação.

A aplicação da análise multivariada nos dados de íons, metais e parâmetros físico-químicos nas amostras de água possibilitou realizar um estudo espaço-temporal das águas superficiais da BHRO. Nessas análises, a PCA obteve uma variância total de

66%, possibilitando a separação dos parâmetros em três grupos. O grupo 1, composto pela condutividade elétrica, salinidade, TDS e PO_4^{2-} , apresenta uma correlação direta, pois explica como os níveis de íons dissolvidos na água aumentam a condutividade e a salinidade. O grupo 2, formado pela temperatura, Fe, SO_4^{2-} e Cl^- , pode ter relação com a presença de insumos agrícolas, sendo uma possível fonte. Já o grupo 3, com Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} e HCO_3^- , pode ser explicado pela dissolução de materiais predominantes nos solos de rochas carbonáticas, oriundas do aquífero do Grupo Bambuí (P10, P11 e P17) e do uso de corretivos agrícolas. Esses resultados são compatíveis com as atividades realizadas na área de estudo, porém as concentrações determinadas nas amostras apresentam valores abaixo dos limites máximos permitidos para o consumo humano pela legislação brasileira para a maioria das variáveis.

Diante do exposto, esta pesquisa denota uma preocupação sobre os riscos toxicológicos dos poluentes para a saúde humana e das espécies aquáticas, sendo necessária a realização urgente de estudos na região acerca dos possíveis efeitos já sendo produzidos, uma vez que é inexistente a investigação das causas de intoxicação de pessoas da região. Por fim, pode-se destacar a importância do monitoramento sobre a bioacumulação desses resíduos na Bacia a fim de fornecer dados de referência para estudos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Padowski, J. C.; States, U. *Freshwater: The Importance of Freshwater for Domestic Use*; Elsevier Inc., 2019.
2. Edwards, E. C.; Carolina, N.; States, U. *Importance of Freshwater for Irrigation*; Elsevier Inc., 2019.
3. Bhandari, A.; Surampalli, R. Y.; Adams, C. D.; Champagne, P.; Ong, S. K.; Tyagi, R. D.; Zhang, T. C. *Contaminants of Emerging Concern*; American Society of Civil Engineers: United States of America, 2009.
4. Materon, E. M.; Ibáñez-Redín, G.; Joshi, N.; Gonçalves, D.; Oliveira, O. N.; Faria, R. C. *Analytical Detection of Pesticides, Pollutants, and Pharmaceutical Waste in the Environment.*; Tuteja, S. K.; Arora, D.; Dilbaghi, N.; E., L., Eds.; Springer, 2020; Vol. 43.
5. Yang, Y.; Ok, Y. S.; Kim, K. H.; Kwon, E. E.; Tsang, Y. F. *Sci. Total Environ.* **2017**, 596–597, 303.
6. Zhiltsov, S. S.; Zonn, I. S.; Semenov, A. V.; Grishin, O. E.; Markova, E. A. In *Handbook of Environmental Chemistry*; I., Z.; S., Z.; A., K.; A., S., Eds.; Springer, Cham, 2020; Vol. 105, pp. 13–29.
7. Buah-Kwofie, A.; Humphries, M. S. *Environ. Pollut.* **2017**, 229, 715.
8. Gogoi, A.; Mazumder, P.; Tyagi, V. K.; Tushara Chaminda, G. G.; An, A. K.; Kumar, M. *Groundw. Sustain. Dev.* **2018**, 6, 169.
9. Ebele, A. J.; Abou-Elwafa Abdallah, M.; Harrad, S. *Emerg. Contam.* **2017**, 3, 1.
10. Meng, Y.; Liu, W.; Fiedler, H.; Zhang, J.; Wei, X.; Liu, X.; Peng, M.; Zhang, T. *Front. Environ. Sci. Eng.* **2021**, 15.
11. Biswas, P.; Vellanki, B. P. *Sci. Total Environ.* **2021**, 782, 146741.
12. Barcelo, D.; Hennion, C. Trace Determination of Pesticides and their Degradation Products in Water **1997**, 18–38, 100, 168–170.
13. Raimundo, C. M. Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica., Universidade Estadual de Campinas (Tese de doutorado), 2011.
14. Ballantyne, B.; Marrs, T. C.; Pimentel, J. M.; da Costa, R. B. C. *Clin. Exp. Toxicol. Organophosphates Carbamates* **1992**, 145.
15. Li, Y.; Wang, M.; Chen, X.; Cui, S.; Hofstra, N.; Kroeze, C.; Ma, L.; Xu, W.; Zhang, Q.; Zhang, F.; Strokal, M. *Water Res.* **2022**, 209, 117906.
16. Cao, X.; Xiao, J.; Wu, M.; Zeng, W.; Huang, X. In *Water Resources Management*; Water Resources Management, 2021; Vol. 35, pp. 2519–2535.
17. Rosa, F. S. da; Lunkes, R. J.; Spigarelli, F.; Compagnucci, L. In *Resources, Conservation and Recycling*; 2021; Vol. 166.
18. Bombardi, L. M. *Geography of Pesticide Use in Brazil and Connections with the European Union.*; Bombardi, L. M., Ed.; FFLCH - USP: São Paulo, 2017.
19. IBAMA Brazilian Institute of Environment and Renewable Natural Resources. Pesticide commercialization report. <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios> (accessed Feb 12, 2022).
20. IBAMA - Ministério do Meio Ambiente Pesticide commercialization reports <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos> (accessed Apr 18, 2020).
21. Brasil *Normas Regulamentadoras Rurais nº 05 – Produtos Químicos*; 2007; pp. 1–5.
22. Costa, C. R.; Olivi, P.; Botta, C. M. R.; Espindola, E. L. G. *Quim. Nova* **2008**,

- 31, 1820.
23. Zanella, C. Agroeconomic Panorama of Western Bahia and 2016/2017 Crop <https://aiba.org.br/wp-content/uploads/2020/09/AibaRural-Edicao-17-Digital.pdf> (accessed Mar 3, 2022).
 24. Ilario, C. G. ;*Bol. Campineiro Geogr.* **2013**, 3, 117.
 25. Sabai, E. E. Socioeconomic overview of agribusiness in western Bahia <https://aiba.org.br/wp-content/uploads/2013/11/producao-e-destino-dos-graos-do-oeste-da-bahia.pdf> (accessed Apr 18, 2021).
 26. do Rego, E. L.; Boaventura, G. R.; Leite, O. D.; Araújo, D. F.; Souza, A. S.; Peres, L. G. M.; Lima, A. S. C.; da Silva, J. D. S.; de Souza, J. R. ;*Environ. Earth Sci.* **2021**, 80, 107.
 27. Damasceno, O. S. Fluvial geomorfology of the hidrographic basin of Ondas river available: <http://www.ig.ufu.br/revista/caminhos.html> (accessed Mar 3, 2022).
 28. Parron, L. M.; Muniz, D. H. de F.; Pereira, C. M. ;*Embrapa - Doc. 232* **2011**, 69.
 29. Souza, J. R. de; Moraes, M. E. B. de; Sonoda, S. L.; Santos, H. C. R. G. ;*REDE - Rev. Eletrônica do Prodema* **2014**, 8, 26.
 30. Valbonesi, P.; Profita, M.; Vasumini, I.; Fabbri, E. ;*Sci. Total Environ.* **2021**, 758.
 31. Zhu, L.; Jiang, C.; Panthi, S.; Allard, S. M.; Sapkota, A. R.; Sapkota, A. ;*Sci. Total Environ.* **2021**, 755, 142552.
 32. Ahmed, S. F.; Mofijur, M.; Nuzhat, S.; Chowdhury, A. T.; Rafa, N.; Uddin, M. A.; Inayat, A.; Mahlia, T. M. I.; Ong, H. C.; Chia, W. Y.; Show, P. L. ;*J. Hazard. Mater.* **2021**, 416, 125912.
 33. Cheng, N.; Wang, B.; Wu, P.; Lee, X.; Xing, Y.; Chen, M.; Gao, B. ;*Environ. Pollut.* **2021**, 273, 116448.
 34. Mutiyar, P. K.; Gupta, S. K.; Mittal, A. K. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, 150, 297.
 35. Innocenzi, V.; Prisciandaro, M.; Tortora, F.; Mazziotti di Celso, G.; Vegliò, F. ;*Waste Manag.* **2017**, 74, 393.
 36. Gustavsson, J.; Wiberg, K.; Ribeli, E.; Nguyen, M. A.; Josefsson, S.; Ahrens, L. ;*Sci. Total Environ.* **2018**, 625, 1046.
 37. Carmona, E.; Andreu, V.; Picó, Y. ;*J. Pharm. Biomed. Anal.* **2017**, 146, 117.
 38. Balakrishna, K.; Rath, A.; Praveenkumarreddy, Y.; Guruge, K. S.; Subedi, B. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2017**, 137, 113.
 39. Xiang, J.; Wu, M.; Lei, J.; Fu, C.; Gu, J.; Xu, G. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, 150, 289.
 40. Weber, G.; Christmann, N.; Thiery, A. C.; Martens, D.; Kubiniok, J. ;*Sci. Total Environ.* **2018**, 619–620, 638.
 41. Sánchez-Osorio, J. L.; Macías-Zamora, J. V.; Ramírez-Álvarez, N.; Bidleman, T. F. ;*Chemosphere* **2017**, 173, 275.
 42. Tang, W.; Wang, D.; Wang, J.; Wu, Z.; Li, L.; Huang, M.; Xu, S.; Yan, D. ;*Chemosphere* **2018**, 191, 990.
 43. Toan, P. Van; Sebesvari, Z.; Bläsing, M.; Rosendahl, I.; Renaud, F. G. ;*Sci. Total Environ.* **2013**, 452–453, 28.
 44. Regan, K.; Ordosch, D.; Glover, K. D.; Tilmon, K. J.; Szczepaniec, A. ;*Crop Prot.* **2017**, 98, 24.
 45. Stuart, M.; Lapworth, D.; Crane, E.; Hart, A. ;*Sci. Total Environ.* **2012**, 416, 1.
 46. Lima, R. N. de S.; Ribeiro, C. B. de M.; Barbosa, C. C. F.; Rotunno Filho, O. C. ;*Eng. Sanit. e Ambient.* **2016**, 21, 139.
 47. Libos, M.; Filho, O. C. R.; Zeilhofer, P. ;*Rev. Bras. Recur. Hídricos* **2003**, 8, 115.

48. Vryzas, Z. ;*Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* **2018**, 4, 5.
49. Vasilachi, I. C.; Asiminicesei, D. M.; Fertu, D. I.; Gavrilesco, M. ;*Water (Switzerland)* **2021**, 13, 1.
50. Vinten, A. In *Handbook of Catchment Management*; Ferrier, R. C.; Jenkins, A., Eds.; John Wiley & Sons Ltd, 2021; pp. 153–174.
51. Montuori, P.; Aurino, S.; Garzonio, F.; Sarnacchiaro, P.; Polichetti, S.; Nardone, A.; Triassi, M. ;*Sci. Total Environ.* **2016**, 559, 218.
52. Ccanccapa, A.; Masiá, A.; Navarro-Ortega, A.; Picó, Y.; Barceló, D. ;*Environ. Pollut.* **2016**, 211, 414.
53. Masiá, A.; Campo, J.; Vázquez-Roig, P.; Blasco, C.; Picó, Y. ;*J. Hazard. Mater.* **2013**, 263, 98.
54. Wang, Y.; Zhang, S.; Cui, W.; Meng, X.; Tang, X. ;*Sci. Total Environ.* **2018**, 618, 419.
55. Ogbeide, O.; Tongo, I.; Ezemonye, L. ;*Chemosphere* **2016**, 144, 1319.
56. Ccanccapa, A.; Masiá, A.; Andreu, V.; Picó, Y. ;*Sci. Total Environ.* **2016**, 540, 200.
57. Kuranchie-Mensah, H.; Atiemo, S. M.; Palm, L. M. N. D.; Blankson-Arthur, S.; Tutu, A. O.; Fosu, P. ;*Chemosphere* **2012**, 86, 286.
58. Rani, L.; Thapa, K.; Kanojia, N.; Sharma, N.; Singh, S.; Grewal, A. S.; Srivastav, A. L.; Kaushal, J. ;*J. Clean. Prod.* **2021**, 283, 124657.
59. Abubakar, Y.; Tijjani, H.; Egbuna, C.; Adetunji, C. O.; Kala, S.; Kryeziu, T. L.; Patrick-Iwuanyanwu, K. C. In *Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control*; 2019; pp. 29–42.
60. Rosen, A. A.; Kraybill, H. F. ;*Anal. Chem.* **1967**, 39, 122A.
61. Cavoski, I.; Caboni, P.; Miano, T. In *Pesticides in the Modern World -Pesticide use and Management*; InTech, 2011; pp. 169–190.
62. Kennedy, G. G. Pesticides: Theory and Application available: <https://academic.oup.com/ae/article-pdf/30/1/83/18812862/besa30-0083.pdf> (accessed Mar 10, 2021).
63. Benson, W. R. *The Chemistry of Pesticides*; Food and Drug Administration Papers: Washington, D. C., 2008; Vol. 12.
64. Oguh, C. E.; Okpaka, C. O.; Ubani, C. S.; Okekaji, U.; P.S., J.; Amadi, E. U. ;*Asian J. Biotechnol. Genet. Eng.* **2019**, 2, 2(3): 1.
65. Fedorov, L. A.; Yablokov, A. V. *Pesticides – the chemical weapon that kills life*; Pensoft.; Sofia–Moscow, 2004.
66. Kim, K. H.; Kabir, E.; Jahan, S. A. ;*Sci. Total Environ.* **2017**, 575, 525.
67. Stanley, J.; Preetha, G. *Pesticide Toxicity to Non-target Organisms*; 2016; Vol. 9.
68. WHO (World Health Organization) *Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture*; Geneva, 1990; Vol. 50.
69. Fernandes, V. A.; Silva, L. F.; Mesquita, T. R. R.; Capettini, L. S. A.; Rodrigues, A. L. P.; Santos, S. L. ;*Sci. Plena* **2012**, 8, 1.
70. Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) Regularização de Produtos – Agrotóxicos: registro de produtos <http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/registro> (accessed Apr 11, 2022).
71. Vieira, E. M. Avaliação da Contaminação do Solo e das Águas Superficiais e Subterrâneas por Pesticidas em uma Micro-Bacia do Rio Paraíba do Sul, Universidade Estadual do Norte Fluminense (Dissertação), 2005.
72. Bila, D. M.; Dezotti, M. ;*Quim. Nova* **2007**, 30, 651.
73. Cain, M. L.; Bowman, W. D.; Hacker, S. D. *Ecologia*; 3rd ed.; Artmed: Porto Alegre, 2018.

74. Bombardi, L. M. *Atlas: Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Européia*; 1^a.; FFLCH USP: São Paulo-SP, 2017.
75. Possavatz, J.; Zeilhofer, P.; Pinto, A. A.; Tives, A. L.; Dores, E. F. G. de C. ;*Rev. Ambient. Água* **2014**, 9, 83.
76. Brazil Ordinance N° 191, of May 6, 1986 available: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-animal/plano-de-nacional-de-controle-de-residuos-e-contaminantes/documentos-da-pncrc/portaria-n-o-191-de-06-de-maio-de-1986.pdf> (accessed Jan 20, 2021).
77. Barbosa, A. P. M.; Méndez-Fernandez, P.; Dias, P. S.; Santos, M. C. O.; Taniguchi, S.; Montone, R. C. ;*Sci. Total Environ.* **2018**, 631–632, 239.
78. Wang, H.; Qu, B.; Liu, H.; Ding, J.; Ren, N. ;*Sci. Total Environ.* **2018**, 618, 70.
79. Ribeiro, E. Agrotóxicos Poluem Nascentes do Rio.
80. Ribeiro, M. L.; Lourencetti, C.; Pereira, S. Y.; De Marchi, M. R. R. ;*Quim. Nova* **2007**, 30, 688.
81. Attaullah, M.; Yousuf, M. J.; Shaukat, S.; Anjum, S. I.; Ansari, M. J.; Buner, I. D.; Tahir, M.; Amin, M.; Ahmad, N.; Khan, S. U. ;*Saudi J. Biol. Sci.* **2018**, 25, 1284.
82. Kang, J.-H.; Chang, Y.-S. Organochlorine Pesticides in Human Serum available: <http://www.intechopen.com/books/pesticides-strategies-for-pesticides-analysis/organochlorine-pesticides-in-human-serum> (accessed Jan 29, 2021).
83. Faroon, O.; Harris, M. O.; Lladós, F.; Swarts, S.; Sage, G.; Citra, M.; Gefell, D. *Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD*; Faroon, O.; Harris, M. O.; Lladós, F.; Swarts, S.; Sage, G.; Citra, M.; Gefell, D., Eds.; U.S. DEPAR.; Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Atlanta, Georgia, 2002.
84. Bapayeva, G.; Issayeva, R.; Zhumadilova, A.; Nurkasimova, R.; Kulbayeva, S.; Tleuzhan, R. ;*Reprod. Toxicol.* **2016**, 65, 67.
85. Brasil National Implementation Plan - Stockholm Convention <https://mma.gov.br/seguranca-quimica/convencao-de-estocolmo/plano-nacional-de-implementação#:~:text=A Convenção de Estocolmo sobre,ambientalmente segura das substâncias químicas.> (accessed Nov 1, 2020).
86. Juarez, J. ;*Rev. Cuba. Salud Publica* **2013**, 39, 346.
87. Campos, É. a; Freire, C. .; de Oliveira Novaes, C. .; J. Koifman, R. .; Koifman, S. . b ;*Rev. Bras. Saude Matern. Infant.* **2015**, 15, 105.
88. Gobbo, S. R. Uso do DDT: um perigo eminente para a saúde humana.
89. Cano, N. B.; Gordillo, M. A. M.; Añón, R. B. ;*Rev Esp Salud Pública* **2016**, 90, 55.
90. Carson, R. *Primavera Silênciosa*; 2^a.; Portico: São Paulo, 1962.
91. D'Amato, C.; Torres, J. P. M.; Malm, O. ;*Quim. Nova* **2002**, 25, 995.
92. Brazil Ordinance N° 329, of September 2, 1985. available: https://bvsm.sau.gov.br/bvs/sau/legis/mapa_gm/1985/prt0329_02_09_1985.html (accessed Dec 9, 2021).
93. Brazil Law N° 7,802, of July 11, 1989. available: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm (accessed Dec 9, 2021).
94. Moraes, R. F. de *Pesticides in Brazil: usage patterns, regulation policy and prevention of regulatory capture*; Moraes, R. F. de, Ed.; 1st ed.; Institute of Applied Economic Research: Brasília-DF, 2019.
95. Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) DDT (diclorodifeniltricloreto).
96. Nuapia, Y.; Chimuka, L.; Cukrowska, E. ;*Chemosphere* **2016**, 164, 480.
97. Gevao, B.; Porcelli, M.; Rajagopalan, S.; Krishnan, D.; Martinez-Guijarro, K.;

- Alshemmari, H.; Bahloul, M.; Zafar, J. ;*Sci. Total Environ.* **2018**, 622–623, 1621.
98. Buah-Kwofie, A.; Humphries, M. S.; Pillay, L. ;*Sci. Total Environ.* **2018**, 621, 273.
 99. Flores, A. V.; Ribeiro, J. N.; Neves, A. A.; Queiroz, E. L. R. de ;*Ambient. Soc.* **2004**, 7, 111.
 100. Saneamento, M.; Ambiente, M.; Federal, U.; Gerais, D. M.; Doutoranda, U. ;*Environ. Prot.* **2004**, 69.
 101. Dores, E. F. G. de C.; Freire, E.; Carvalho, G. D. E.; Dores, E. F. G. de C. **2004**, 280.
 102. Agrawal, A.; Pandey, R. S.; Sharma, B. ;*J. Water Resour. Prot.* **2010**, 2, 432.
 103. WHO ;*World Heal. Organ.* **2008**, 11.
 104. Karalliedde, L.; Feldman, S.; Henry, J.; Marrs, T. *Organophosphates and Health*; Karalliedde, L.; Feldman, S.; Henry, J.; Marrs, T., Eds.; Imperial College Pres: Danvers, MA, 2001.
 105. Bates, N.; Campbell, A. ;*Handb. Poisoning Dogs Cats* **2008**, 199.
 106. Cavaliere, M. J.; Calore, E. E.; Perez, N. M.; Puga, F. R. ;*Rev. Saude Publica* **1996**, 30, 267.
 107. Ecobichon, D.; Joy, R. Pesticides and neurological diseases **1993**, 3–7.
 108. Vilarinho, F. Pesticidas.
 109. Vieira, L. J. E. de S.; Silva, A. N. D. e; Frota, M. A.; Albuquerque, V. L. M. de ;*Red Rev. Científicas América Lat. y el Caribe, España y Port.* **2005**, 1.
 110. ADAPAR Furadan 50 g.
 111. Noctuidae, L.; Cultura, N. A.; Milho, D. O.; Fernando, F.; Marcelo, I. **2003**, 241.
 112. Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) Carbofurano.
 113. Corte, G. D.; Pinto, F. F.; Stefanello, M. T.; Gulart, C.; Ramos, J. P. de; Balardin, R. S. ;*Ciência Rural* **2014**, 44, 1534.
 114. Azeredo, F. S. De; Cunha, L. C.; Barroso, A. V. S.; Morato, A. F.; F, C. G. N.; Nicolucci, a C.; Oliveira, J. L.; Arruda, J. S. ;*Rev. Eletrônica Farmácia* **2005**, 2, 29.
 115. Remya, N.; Lin, J. G. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, 5, 4751.
 116. Sahoo, A.; Sahu, S. K.; Sharmila, M.; Sethunathan, N. **1990**, 948.
 117. Moreira, M. R. S.; Mucc, J. L. N.; Abakerli, R. B. ;*Arq. Inst. Biol* **2004**, 71, 221.
 118. WHO *Guidelines for Drinking-Water Quality*; 2004; Vol. 2.
 119. Brazil Resolution No. - 185, of October 18, 2017. https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19362345/do1-2017-10-19-resolucao-n-185-de-18-de-outubro-de-2017-19362255 (accessed Mar 3, 2022).
 120. Torres, A. de F. Toxicity of insecticides used in coffee growing to predatory species *Chrysoperla externa* (Hagen) (Neuroptera: Chrysopidae) and *Cryptolaemus montrouzieri* Mulsant (Coleoptera: Coccinellidae)., Universidade Federal de Lavras (Thesis), 2013.
 121. Bejarano, F. *Highly Hazardous Pesticides in Mexico*; González, F. B., Ed.; 1^a.; CIAD, A.C: San Juanito, Texcoco, Estado de México., 2017.
 122. Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) *Anvisa - Agência Nacional de Vigilância Sanitária*; 2003; p. 4.
 123. Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) Anvisa monographic index [http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[4882-2-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[4882-2-0].PDF) (accessed Jan 14, 2019).
 124. Santos, M. A. T. Dos; Areas, M. A.; Reyes, F. G. R. ;*Brazilian J. Food Nutr.* **2007**, 18, 339.

125. Montanha, F. P.; Pimpão, C. T. ;*Rev. Científica Eletrônica Med. Veterinária* **2012**, 9, 58.
126. Kuck, K.-H. In *Pesticide Chemistry Crop: Crop Protection, Public Health, Environmental Safety*; Ohkawa, H.; Miyagawa, H.; Lee, P. W., Eds.; Wiley-VCH: Monheim Germany, 2007; pp. 275–283.
127. Beytes, C.; Zurko, J.; Polanz, J.; Wells, E. C.; White, J. D.; Ploeg, R. Van der *Insecticide & Fungicide Guide* 2014-15 <http://www.greencastonline.com/pdf/ornamentalpdf/2014-15-syngenta-insecticide-fungicide-guide.pdf> (accessed Mar 3, 2022).
128. Sample, I. Agricultural fungicides are “bad news for neurons”, study suggests.
129. Kozłowski, L. A.; Souza, C. D. De; Trento, M. ;*Rev. Acad. Ciência Agrária Ambient.* **2009**, 7, 41.
130. Rodrigues, E. T.; Alpendurada, M. F.; Ramos, F.; Pardal, M. Â. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, 150, 224.
131. FEFU Pesticides found to accumulate in fat tissue.
132. Zhao, C. S.; Yang, Y.; Yang, S. T.; Xiang, H.; Wang, F.; Chen, X.; Zhang, H. M.; Yu, Q. **2019**, 153, 121.
133. Vittori, L. Di; Mazzoni, L.; Battino, M.; Mezzetti, B. **2018**, 233, 310.
134. Province, S. ;*Procedia - Soc. Behav. Sci.* **2015**, 197, 916.
135. Castro, M. F.; Almeida, C. A.; Bazán, C.; Vidal, J.; Delfini, C. D.; Villegas, L. B. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, 28, 37754.
136. Sales, R. J. de M.; Araújo, J. A. F. de; Santos, S. H. ;*Periódico Eletrônico Fórum Ambient. da Alta Paul.* **2014**, 10, 112.
137. Moura, L. H. A.; Boaventura, G. R.; Pinelli, M. P. ;*Quim. Nova* **2010**, 33, 97.
138. Buah-Kwofie, A.; Humphries, M. S.; Combrink, X.; Myburgh, J. G. ;*Chemosphere* **2018**, 195, 463.
139. Ahmed, S.; Iqbal, M.; Hussain, A.; Asam, M.; Shahi, M. *Evaluation of Plant Extracts on Mortality and Tunneling Activities of Subterranean Termites in Pakistan*; Stoytcheva, M., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2011.
140. Brasil Portaria MS Nº 518/2004 Ministério da Saúde; 2004.
141. Brasil Ministério da Saúde - Portaria Nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011.
142. Brazil Consolidation Ordinance No. 5, of September 28, 2017 https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html (accessed Mar 3, 2022).
143. Brasil Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de Maio de 2021 <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562> (accessed Apr 4, 2022).
144. WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*; 2006; Vol. 1, p. 514.
145. EPA Clean Water Act available: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/drinking-water-health-advisory-documents-cyanobacterial-toxins> (accessed Feb 23, 2022).
146. Canada Water Quality - Reports and Publications.
147. CCE (Comunidade Econômica Européia) ;*J. Of. das Comunidades Eur.* **1998**, 32.
148. Rodríguez-Pérez, C.; Quirantes-Piné, R.; Fernández-Gutiérrez, A.; Segura-Carretero, A. ;*Ind. Crops Prod.* **2015**, 66, 246.
149. Nasiri, M.; Ahmadzadeh, H.; Amiri, A. ;*TrAC - Trends Anal. Chem.* **2020**, 123, 115772.
150. Queiroz, S. C. N.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F. ;*Quim. Nova* **2001**, 24, 68.
151. Cacho, J. I.; N. Campillo, P. V.; Hernández-Córdoba, M. ;*J. Chromatogr. A* **2017**, 0, 1.

152. Masiá, A.; Ibáñez, M.; Blasco, C.; Sancho, J. V.; Picó, Y.; Hernández, F. ;*Anal. Chim. Acta* **2013**, 761, 117.
153. Rousis, N. I.; Bade, R.; Bijlsma, L.; Zuccato, E.; Sancho, J. V.; Hernandez, F.; Castiglioni, S. ;*Environ. Res.* **2017**, 156, 31.
154. Dean, J. R. *Extraction Methods for Environmental Analysis*; 1998; Vol. 30.
155. Samsidar, A.; Siddiquee, S.; Shaarani, S. M. ;*Trends Food Sci. Technol.* **2018**, 71, 188.
156. Hassaan, M. A.; El Nemr, A. ;*Egypt. J. Aquat. Res.* **2020**, 46, 207.
157. Kafilzade, F. ;*Achiev. Life Sci.* **2015**, 9, 107.
158. El-Gawad, H. A. ;*Water Sci.* **2016**, 30, 96.
159. Mamta; Rao, R. J.; Wani, K. A. ;*Environ. Monit. Assess.* **2015**, 187.
160. Hassan, J.; Ghafari, M.; Mozaffari, S.; Farahani, A. ;*Austin Chromatogr. Open* **2014**, 1, 4.
161. ESC2000. Extração Sólido - Líquido Contínua.
162. Masiá, A.; Vásquez, K.; Campo, J.; Picó, Y. ;*J. Chromatogr. A* **2015**, 1378, 19.
163. Kim, M. S.; Kang, T. W.; Pyo, H.; Yoon, J.; Choi, K.; Hong, J. ;*J. Chromatogr. A* **2008**, 1208, 25.
164. Pindado Jiménez, Ó.; Pérez Pastor, R. M. ;*Anal. Chim. Acta* **2012**, 724, 20.
165. Hassan, J.; Farahani, A.; Shamsipur, M.; Damerchili, F. ;*J. Hazard. Mater.* **2010**, 184, 869.
166. Azevedo, J. C. R.; De Moura, E. R. R.; Dos Santos, M. M. ;*Rev. em Agronegocio e Meio Ambient.* **2016**, 9, 651.
167. Li, J.; Li, F.; Liu, Q. ;*Mar. Pollut. Bull.* **2015**, 100, 516.
168. Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. *Fundamentos de Cromatografia*; Editora da.; Campinas, SP, 2006.
169. Jabali, Y.; Millet, M.; El-Hoz, M. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, 27, 17997.
170. Deknock, A.; De Troyer, N.; Houbraken, M.; Dominguez-Granda, L.; Nolivos, I.; Van Echelpoel, W.; Forio, M. A. E.; Spanoghe, P.; Goethals, P. ;*Sci. Total Environ.* **2019**, 646, 996.
171. Chen, Y.; Yu, K.; Hassan, M.; Xu, C.; Zhang, B.; Gin, K. Y. H.; He, Y. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, 166, 320.
172. Zhou, T.; Huang, F.; Zhang, C.; Li, Z.; Liu, F. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, 27, 30468.
173. Zhou, Y.; Wu, J.; Wang, B.; Duan, L.; Zhang, Y.; Zhao, W.; Wang, F.; Sui, Q.; Chen, Z.; Xu, D.; Li, Q.; Yu, G. ;*Environ. Pollut.* **2020**, 265, 114953.
174. Lan, J.; Jia, J.; Liu, A.; Yu, Z.; Zhao, Z. ;*Mar. Pollut. Bull.* **2019**, 139, 332.
175. Barbieri, M. V.; Postigo, C.; Monllor-Alcaraz, L. S.; Barceló, D.; López de Alda, M. ;*Anal. Bioanal. Chem.* **2019**, 411, 7981.
176. Mac Loughlin, T. M.; Peluso, M. L.; Marino, D. J. G. ;*Sci. Total Environ.* **2022**, 802, 149893.
177. Peris, A.; Eljarrat, E. ;*Chromatographia* **2021**, 84, 425.
178. Osorio, V.; Larrañaga, A.; Aceña, J.; Pérez, S.; Barceló, D. ;*Sci. Total Environ.* **2016**, 540, 267.
179. Wilkinson, J. L.; Hooda, P. S.; Swinden, J.; Barker, J.; Barton, S. ;*Sci. Total Environ.* **2017**, 593–594, 487.
180. Zhou, R.; Zhu, L.; Yang, K.; Chen, Y. ;*J. Hazard. Mater.* **2006**, 137, 68.
181. Wu, Y.; Wang, X.; Ya, M.; Li, Y.; Hong, H. ;*Environ. Pollut.* **2016**, 219, 519.
182. Catalá-icardo, M.; Lahuerta-zamora, L.; Torres-cartas, S. ;*J. Chromatogr. A* **2014**, 1341, 31.
183. Shi, Z.; Hu, J.; Li, Q.; Zhang, S.; Liang, Y.; Zhang, H. ;*J. Chromatogr. A* **2014**,

- 1355, 219.
184. Gil García, M. D.; Dahane, S.; Arrabal-Campos, F. M.; SocíasViciano, M. M.; García, M. A.; Fernández, I.; Martínez Galera, M. ;*Microchem. J.* **2017**, *134*, 181.
 185. Dias, A. N.; Simão, V.; Merib, J.; Carasek, E. ;*Talanta* **2015**, *134*, 409.
 186. Wang, P.; Luo, M.; Liu, D.; Zhan, J.; Liu, X.; Wang, F.; Zhou, Z.; Wang, P. **2018**, *1535*, 9.
 187. Nascimento, S.; Merib, J.; Neves, A.; Stolberg, J.; Budziak, D.; Carasek, E. ;*J. Chromatogr. A* **2017**, *1525*, 23.
 188. Cacho, J. I.; Campillo, N.; Viñas, P.; Hernández-Córdoba, M. ;*J. Chromatogr. A* **2017**, *7*.
 189. Farajzadeh, M. A.; Afshar Mogaddam, M. R.; Rezaee Aghdam, S.; Nouri, N.; Bamorowat, M. ;*Food Chem.* **2016**, *212*, 198.
 190. Yang, E. Y.; Shin, H. S. ;*J. Chromatogr. A* **2013**, *1305*, 328.
 191. Celeiro, M.; Facorro, R.; Dagnac, T.; Llompert, M. ;*Anal. Chim. Acta* **2018**, *1020*, 51.
 192. Giordano, A.; Richter, P.; Ahumada, I. ;*Talanta* **2011**, *85*, 2425.
 193. Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*; Fiorillo, J.; Britch, J.; Quinn, D.; Treadway, K.; Byrd, M. L.; Tomaselli, V., Eds.; 8th ed.; Clancy Marshall: New York, 2010.
 194. HAGE, D. S.; CARR, J. D. *Química analítica e análise quantitativa*; Pearson Pr.; São Paulo-SP, 2012.
 195. Análise Análise de Dados.
 196. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*; Rodríguez, R. H., Ed.; 9th ed.; Cengage Learning®, 2015.
 197. Skoog, D. a; Holler, F. J.; Crouch, S. R. C. N.-H. Q. 1. S. K. O. 2007 H. C.-C. Q. 1. S. K. O. 2007 *Principles of instrumental analysis*; 2007.
 198. Akinlua, A.; Sigidle, A.; Buthelezi, T.; Fadipe, O. A. ;*Mar. Pet. Geol.* **2015**, *59*, 286.
 199. De Oliveira Souza, M.; Ribeiro, M. A.; Carneiro, M. T. W. D.; Athayde, G. P. B.; De Castro, E. V. R.; Da Silva, F. L. F.; Matos, W. O.; De Queiroz Ferreira, R. ;*Fuel* **2015**, *154*, 181.
 200. Santos, D. C. M. B.; Guida, M. A. B.; Barbosa, I. S.; Passos, M. L. C. ;*J. Braz. Chem. Soc* **2010**, *21*, 2278.
 201. Silva, J. C. J.; Baccan, N.; Nóbrega, J. A. ;*J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 310.
 202. Brenner, I. .; Zander, a. . ;*Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2000**, *55*, 1195.
 203. Brereton, R. G. *Applied Chemometrics for Scientists*; John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
 204. Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O. ;*Quim. Nova* **1999**, *22*, 724.
 205. Miller, J.; Miller, J. C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*; 4th ed.; Pearson Educación: Madrod, 2002.
 206. Malik, A.; De Juan, A.; Tauler, R. *40 Years of Chemometrics – From Bruce Kowalski to the Future*; Lavine, B. K.; Steven, S. D. B.; Karl, K. S. B., Eds.; ACS Symposium Series: Washington, DC, 2015; Vol. 1199.
 207. Kumari, R.; Sharma, R. C. ;*Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2019**, *16*, 6125.
 208. Almeida, R. D. S.; Latuf, M. D. O.; Santos, P. S. ;*Cad. Prudentino Geogr.* **2016**, *1*, 41.
 209. Neto, J. P. S. Avaliação geoambiental da bacia do rio das Ondas no oeste da

- Bahia.
210. Gasques, J. G.; Bastos, E. T.; Valdes, C.; Bacchi, M. R. P. ;*Rev. Polit. Agric.* **2012**, 83.
 211. Sicsú, A. B.; Lima, J. P. R. ;*Nov. Econ.* **2000**, 10, 109.
 212. Sano, E. E.; Rosa, R.; Luís, J.; Brito, S.; Ferreira, G. ;*Pesqui. Agropecuária Bras.* **2008**, 43, 153.
 213. Lage, C. S.; Peixoto, H.; Vieira, C. M. B. **2008**, 4, 11.
 214. Santana, E. S. da C.; Carneiro, R. L. da S.; Oliveira, R. M. B. de; Santos, J. A. L. dos Modernização agrícola e crescimento da produção de grãos no Oeste da Bahia.
 215. AIBA (Associação de Agricultores e Irrigantes da Bahia) Dados e culturas.
 216. Sediyaama, T.; Silva, F.; Borém, A. *Soybean: from planting to harvesting*; Sediyaama, T.; Silva, F.; Borém, A., Eds.; 1^a.; UFV: Viçosa, MG, 2015.
 217. Borém, A.; Freire, E. C. *Cotton: from planting to harvesting*; Borém, A.; Freire, E. C., Eds.; 1^a.; UFV: Viçosa, MG, 2014.
 218. Filizola, H. F.; Gomes, M. A. F.; Souza, M. D. de *Manual de Procedimentos de Coleta de Amostras em Áreas Agrícolas para Análise da Qualidade Ambiental : Solo , Água e Sedimentos Coleta de Amostras em Áreas Agrícolas para Análise da Qualidade Ambiental : Solo , Água e Sedimentos*; Filizola, H. F.; Gomes, M. A. F.; Souza, M. D. de, Eds.; Embrapa Me.; Embrapa Meio Ambiente: Jaguariúna-SP, 2006.
 219. Montuori, P.; Aurino, S.; Nardone, A.; Cirillo, T.; Triassi, M. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, 22, 8629.
 220. AOAC Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. http://www.eoma.aoac.org/app_f.pdf (accessed Nov 2, 2020).
 221. EPA Method 300.0.
 222. D, T.; Rohrer, J. ;*Thermo Fish. Sci.* **2015**, 141, 1.
 223. Kaiser, E. ;*Thermo Fish. Sci.* **2015**, 113, 1.
 224. APHA/AWWA/WEF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. <https://www.standardmethods.org/> (accessed Jan 30, 2022).
 225. Ribani, M.; Grespan Bottoli, C. B.; Collins, C. H.; Fontes Jardim, I. C. S.; Costa Melo, L. F. ;*Quim. Nova* **2004**, 27, 771.
 226. Hage, D. S.; Carr, J. D. *Química Analítica e Análise Quantitativa São Paulo*; 1st ed.; Pearson Prentice Hall: São Paulo-SP, 2012.
 227. Chan, C. C.; Lam, H.; Lee, Y. C.; Zhang, X.-M. *Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification*; Chan, C. C.; Lam, H.; Lee, Y. C.; Zhang, X.-M., Eds.; 1^a.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2004; Vol. 2.
 228. Leite, F. *Validação em análise química*; 5^a.; Editora Átomo: Campinas-SP, 2008.
 229. Harris, D. C. *Explorando a Química Analítica*; 4^a.; LTC: Rio de Janeiro-RJ, 2011.
 230. Skoog, D. A.; WEST, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, Stanley R. Skoog - Fundamentals of Analytical Chemistry 8e HQ **2004**, 1179.
 231. Scopel, R. M.; Teixeira, E. C.; Binotto, R. B. ;*Quim. Nova* **2005**, 28, 383.
 232. Byer, J. D.; Struger, J.; Sverko, E.; Klawunn, P.; Todd, A. ;*Chemosphere* **2011**, 82, 1155.
 233. Christofaro, C.; Leão, M. M. D. ;*Quim. Nova* **2014**, 37, 104.
 234. Palma, P.; Köck-Schulmeyer, M.; Alvarenga, P.; Ledo, L.; Barbosa, I. R.; López de Alda, M.; Barceló, D. ;*Sci. Total Environ.* **2014**, 488–489, 208.
 235. Baqar, M.; Sadeq, Y.; Ahmad, S. R.; Mahmood, A.; Li, J.; Zhang, G. ;*Sci. Total Environ.* **2018**, 618, 291.

236. Acayaba, R. D.; de Albuquerque, A. F.; Ribessi, R. L.; Umbuzeiro, G. de A.; Montagner, C. C. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28*, 9824.
237. Zheng, S.; Chen, B.; Qiu, X.; Chen, M.; Ma, Z.; Yu, X. ;*Chemosphere* **2016**, *144*, 1177.
238. Takacs, L. ;*Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7649.
239. Cazes, J.; Ewing, G. W. *Analytical Instrumentation Handbook*; Cazes, J., Ed.; 2^a.; Boca Raton, Florida, U.S.A., 2010.
240. Ettre, L. S. ;*Chromatographia* **2000**, *51*, 7.
241. Webster, G. K.; Kott, L. *Chromatographic Method Development*; Webster, G. K.; Kott, L., Eds.; Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd.: Singapore, 2020.
242. Zhu, L.; Jiang, C.; Panthi, S.; Allard, S. M.; Sapkota, A. R.; Sapkota, A. ;*Sci. Total Environ.* **2021**, *755*, 142552.
243. Waxman, M. F. *Agrochemical and Pesticides Safety Handbook* available: <https://www.crcpress.com/The-Agrochemical-and-Pesticides-Safety-Handbook/Waxman/p/book/9781566702966> (accessed Mar 12, 2021).
244. Montuori, P.; Aurino, S.; Nardone, A.; Cirillo, T.; Triassi, M. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22*, 8629.
245. Ponce-Vélez, G.; de la Lanza-Espino, G. ;*J. Environ. Prot. (Irvine., Calif.)* **2019**, *10*, 103.
246. Cavoski, I.; Caboni, P.; Miano, T. In *Pesticides in the Modern World - Pesticides Use and Management*; Stoytcheva, M., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2011; pp. 170–190.
247. Gong, X.; Li, Q.; Zhang, L.; Zhao, Z.; Xue, B.; Yao, S.; Wang, X.; Cai, Y. ;*J. Geochemical Explor.* **2020**, *216*, 106580.
248. Chen, K.; Cai, M.; Wang, Y.; Chen, B.; Li, X.; Qiu, C.; Huang, S.; Sun, J.; Liu, X.; Qian, B.; Ke, H. ;*Sustain.* **2020**, *12*, 1.
249. Guo, R.; Ren, X.; Ren, H. ;*J. Hazard. Mater.* **2012**, *237–238*, 270.
250. Getzin, L. W. ;*Environ. Entomol.* **1973**, *2*, 461.
251. Stehle, S.; Schulz, R. ;*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2015**, *112*, 5750.
252. Stehle, S.; Schulz, R. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22*, 19632.
253. Balba, H. ;*J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* **2007**, *42*, 441.
254. Karlsson, A. S.; Lesch, M.; Weihermüller, L.; Thiele, B.; Disko, U.; Hofmann, D.; Vereecken, H.; Spielvogel, S. ;*J. Soils Sediments* **2020**, *20*, 2067.
255. Carazo-Rojas, E.; Pérez-Rojas, G.; Pérez-Villanueva, M.; Chinchilla-Soto, C.; Chin-Pampillo, J. S.; Aguilar-Mora, P.; Alpízar-Marín, M.; Masís-Mora, M.; Rodríguez-Rodríguez, C. E.; Vryzas, Z. ;*Environ. Pollut.* **2018**, *241*, 800.
256. Mwevura, H.; Kylin, H.; Vogt, T.; Bouwman, H. ;*Reg. Stud. Mar. Sci.* **2021**, *41*, 101607.
257. Li, H.; Cheng, F.; Wei, Y.; Lydy, M. J.; You, J. ;*J. Hazard. Mater.* **2017**, *324*, 258.
258. Islam, R.; Kumar, S.; Karmoker, J.; Kamruzzaman, M.; Rahman, M. A.; Biswas, N.; Tran, T. K. A.; Rahman, M. M. ;*Environ. Technol. Innov.* **2018**, *12*, 115.
259. Sharma, B. M.; Bharat, G. K.; Tayal, S.; Nizzetto, L.; Čupr, P.; Larssen, T. ;*Environ. Int.* **2014**, *66*, 48.
260. Gaur, N.; Narasimhulu, K.; PydiSetty, Y. ;*J. Clean. Prod.* **2018**, *198*, 1602.
261. Zanella, C. Resumption in the West <http://aiba.org.br/wp-content/uploads/2018/06/anuario-16-17.pdf> (accessed Mar 21, 2019).
262. Ferreira, L. L.; Carvalho, I. R.; Prado, R. L. F.; Carballau, M. R.; Pereira, A. I. de A.; Fernandes, M. de S.; Curvêlo, C. R. da S.; Carnevale, A. B.; Santos, N. S. C.

- dos ;*J. Exp. Agric. Int.* **2020**, *42*, 150.
263. Pereira, É. R.; De Almeida, T. S.; Borges, D. L. G.; Carasek, E.; Welz, B.; Feldmann, J.; Campo Menoyo, J. Del ;*Talanta* **2016**, *150*, 142.
 264. Fistarol, P. H. B.; Santos, J. Y. G. dos ;*Okara Geogr. em debate* **2020**, *14*, 81.
 265. European Commission Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2019-12682.pdf (accessed Jan 22, 2021).
 266. FAO (Food and Agriculture Organization) Guidelines on Performance Criteria for Methods of Analysis for the Determination of Pesticide Residues in Food and Feed http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/fr/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCAC%2BGL%2B90-2017%252FCXG_090e.pdf (accessed Jan 22, 2021).
 267. Asnin, L. D. ;*TrAC - Trends Anal. Chem.* **2016**, *81*, 51.
 268. ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) Validation of analytical methods. Resolution RDC N° 166, of 24 of July of 2017 available: https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412 (accessed Feb 20, 2021).
 269. Action Stat Action Stat Estatcamp available: <http://www.portalaction.com.br/> (accessed Jan 22, 2020).
 270. Miller, J. N.; Miller, J. C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*; 6th ed.; Pearson Education Limited, 2010; Vol. 14.
 271. Pereira, P. R. M.; Bolfe, E. L.; Rodrigues, T. C. S.; Sano, E. E. ;*Int. Arch. Photogramm. Remote Sens. Spat. Inf. Sci. - ISPRS Arch.* **2020**, *43*, 1607.
 272. Maurya, P. K.; Malik, D. S. ;*J. Toxicol. Environ. Heal. Sci.* **2016**, *8*, 30.
 273. Mahboob, S.; Niazi, F.; AlGhanim, K.; Sultana, S.; Al-Misned, F.; Ahmed, Z. ;*Environ. Monit. Assessment* Mahboob, S., Niazi, F., AlGhanim, K., Sultana, S., Al-Misned, F., Ahmed, Z., 2015, *Heal. risks Assoc. with Pestic. residues water, sediments muscle tissues Catla catla Head Balloki* **2015**, *187*, 1.
 274. Ministério do Meio Ambiente (MMA) *National Implementation Plan Brazil: Stockholm Convention.*; 2nd ed.; MMA: Brasília-DF, 2015.
 275. Ruralistas Prohibited pesticides are seized in BA on the farm of Japanese giant Agrícola Xingu <https://deolhonosruralistas.com.br/2018/04/19/agrotoxicos-proibidos-sao-apreendidos-na-ba-em-fazenda-da-gigante-japonesa-agricola-xingu/> (accessed Oct 29, 2020).
 276. ABRAMPA (Associação Brasileira do Ministério Público do Meio Ambiente) Justice determines seizure of 44 tons of pesticides and suspends authorization for use in Bahia <https://abrampa.jusbrasil.com.br/noticias/100548571/justica-determina-apreensao-de-44-toneladas-de-agrotoxicos-e-suspende-autorizacao-de-uso-na-bahia> (accessed Oct 20, 2020).
 277. Spadotto, C. A.; Gomes, M. A. F.; Luchini, L. C.; Andréa, M. M. de *Monitoring of the Environmental Risk of Pesticides: principles and recommendations*; Spadotto, C. A.; Gomes, M. A. F.; Luchini, L. C.; Andréa, M. M. de, Eds.; 1°.; Jaguariúna, 2004.
 278. Tang, X. Y.; Yang, Y.; Tam, N. F. Y.; Tao, R.; Dai, Y. N. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26*, 3569.
 279. Ke, X.; Gao, L.; Huang, H.; Kumar, S. ;*Mar. Pollut. Bull.* **2015**, *93*, 259.
 280. Ccancapa-Cartagena, A.; Pico, Y.; Ortiz, X.; Reiner, E. J. ;*Sci. Total Environ.*

- 2019**, 687, 355.
281. WHO Dimethoate health and safety guide united <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg020.htm#SectionNumber:1.4> (accessed Mar 12, 2019).
 282. Souza, L. P.; De Lima, G. S.; Gheyi, H. R.; Nobre, R. G.; Soares, L. A. A. ;*Rev. Caatinga* **2018**, 31, 719.
 283. Scoy, A. Van; Pennell, A.; Zhang, X. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*; Voogt, P. de, Ed.; CA 95812 , USA, 2016; Vol. 237, pp. 54–70.
 284. Freitas, P. L. De; Polidoro, J. C.; Santos, H. G.; Prado, R. B.; Calderano, S. B.; Greogoris, G.; Manzatto, C. V.; Dowich, I.; Bernardi, A. C. de C. ;*Cad. Geociências* **2014**, 11, 83.
 285. Chen, J.; Guo, R. ;*Chemosphere* **2015**, 119, 318.
 286. Shadegan, M. R.; Banaee, M. ;*Chemosphere* **2018**, 208, 101.
 287. Karpeta-Kaczmarek, J.; Kubok, M.; Dziewięcka, M.; Sawczyn, T.; Augustyniak, M. ;*Environ. Pollut.* **2016**, 215, 266.
 288. Martínez-Morcillo, S.; Pérez-López, M.; Soler-Rodríguez, F.; González, A. ;*Toxicol. Vitro.* **2019**, 54, 89.
 289. Long, J. L. A.; House, W. A.; Parker, A.; Rae, J. E. ;*Sci. Total Environ.* **1998**, 210/211, 229.
 290. Nasrabadi, T.; Bidhendi, G. N.; Karbassi, A.; Grathwohl, P.; Mehrdadi, N. ;*Environ. Earth Sci.* **2011**, 63, 873.
 291. Wang, D.; Naito, H.; Nakajima, T. *The Toxicity of Fenitrothion and Permethrin*; Perveen, F., Ed.; Rijeka, Croatia, 2012; Vol. 2.
 292. Rafique, N.; Tariq, S. R.; Ahmed, D. ;*Environ. Monit. Assess.* **2016**, 188.
 293. Marković, M.; Cupać, S.; Durović, R.; Milinović, J.; Kljajić, P. ;*Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2010**, 58, 341.
 294. Ccancapa, A.; Masiá, A.; Andreu, V.; Picó, Y. ;*Sci. Total Environ.* **2016**, 540, 200.
 295. Ricart, M.; Guasch, H.; Barceló, D.; Brix, R.; Conceição, M. H.; Geiszinger, A.; Alda, M. J. L. de; López-Doval, J. C.; Muñoz, I.; Postigo, C.; Romaní, A. M.; Villagrasa, M.; Sabater, S. ;*J. Hydrol.* **2010**, 383, 52.
 296. dos Santos, A. A.; Naime, A. A.; de Oliveira, J.; Colle, D.; dos Santos, D. B.; Hort, M. A.; Moreira, E. L. G.; Suñol, C.; de Bem, A. F.; Farina, M. ;*Arch. Toxicol.* **2016**, 90, 647.
 297. Brasil Ministério da Saúde (MS) Recommendations on the use of Malathion Aqueous Emulsion - EA 44% for the control of Aedes aegypti in space applications at Ultra Low Volume (UBV) <http://portalarquivos.saude.gov.br/images/pdf/2014/setembro/02/Recomenda---es-para-o-uso-de-malathion-EW.pdf> (accessed Mar 16, 2019).
 298. Silva, C. P.; Sakamoto, G. K. D.; Pontes, M. P. De; Vieira, R. R.; Natal, J. P. S.; Conte, H. ;*Rev. Ibero-Americana Ciências Ambient.* **2020**, 11, 638.
 299. Silva-Werneck, J. O.; Martins, É. S.; Monnerat, R. G.; Waga, I. C.; Dumas, V. F.; Sone, E. H.; Praça, L. B.; Berry, C. ;*Biol. Control* **2006**, 40, 65.
 300. Martins, M. C.; Kischel, E.; Fumagalli, F.; Santos, G. B. dos; Brugnera, P.; Tamai, M. A. *Revista Cultivar*. Luís Eduardo Magalhães-BA May 2014, pp. 27–29.
 301. Toriani, S. dos S.; Oliveira, T. M. N. de; Pereira, E. M.; Ferrazza, M. H. H. ;*Rev. Bras. Cir. Cabeça Pescoço* **2017**, 46, 52.
 302. Oliveira, M. L. F. de; Buriola, A. A. ;*Rev. Gaúcha Enferm.* **2010**, 30, 648.

303. Babu, V.; Unnikrishnan, P.; Anu, G.; Nair, S. M. ;*Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2011**, *60*, 597.
304. UTZ List of banned pesticides and list of pesticides under observation https://utz.org/wp-content/themes/utz/download-attachment.php?post_id=5650 (accessed Aug 15, 2020).
305. FAO (Food and Agriculture Organization) Methyl paration <http://www.fao.org/3/w5715e/w5715e03.htm#annex4> references (accessed Mar 16, 2019).
306. Miodovnik, A.; Engel, S. M.; Zhu, C.; Ye, X.; Soorya, L. V.; Silva, M. J.; Calafat, A. M.; Wolff, M. S. ;*Neurotoxicology* **2011**, *32*, 261.
307. Brasil CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) *Water Quality*; Brasil, 2008.
308. Breda, C. E. *Informativo Cooperfarms*. Luís Eduardo Magalhães-BA July 2015, p. 3.
309. Jabeen, F.; Chaudhry, A. S.; Manzoor, S.; Shaheen, T. ;*Environ. Monit. Assess.* **2015**, *187*.
310. Evert, S. Environmental fate of Carbofuran <http://cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/carbofuran.pdf> (accessed Mar 10, 2019).
311. Green, V. S.; Stott, D. E.; Cruz, J. C.; Curi, N. ;*Soil Tillage Res.* **2007**, *92*, 114.
312. Santos, J. L. O.; Leite, O. ;*Orbital Electron. J. Chem.* **2016**, *8*, 28.
313. Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) *Gerência Geral de Toxicologia*. May 2017, pp. 1–36.
314. Tsuda, T.; Nakamura, T.; Inoue, A.; Tanaka, K. ;*Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2009**, *82*, 683.
315. Navarro-Ortega, A.; Tauler, R.; Lacorte, S.; Barceló, D. ;*J. Hydrol.* **2010**, *383*, 5.
316. Domagalski, J. L.; Weston, D. P.; Zhang, M.; Hladik, M. ;*Environ. Toxicol. Chem.* **2010**, *29*, 813.
317. Hladik, M. L.; Kuivila, K. M. ;*J. Environ. Monit.* **2012**, *14*, 1838.
318. Allan, I. J.; House, W. A.; Parker, A.; Carter, J. E. ;*Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 523.
319. Tokatlı, C. ;*Aquat. Res.* **2020**, *3*, 124.
320. Perina, F. J.; Tavares, J. A.; Bogiani, J. C.; Suassuna, N. D. *2014/15 Crop Research Results Release Bulletin*. Luís Eduardo Magalhães-BA August 2016, pp. 6–7.
321. Joseph, R. S. I. *Metabolism of Azoxystrobin in Plants and Animals*; The Royal Society of Chemistry, 1999.
322. Jia, W.; Mao, L.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Jiang, H. ;*Chemosphere* **2018**, *207*, 573.
323. Cao, F.; Li, H.; Zhao, F.; Wu, P.; Qian, L.; Huang, L.; Pang, S.; Martyniuk, C. J.; Qiu, L. ;*Sci. Total Environ.* **2019**, *646*, 595.
324. Smalling, K. L.; Hunt, J. W.; Anderson, B. S.; Siegler, K.; Orlando, J. L.; Kuivila, K. M.; Hamilton, M.; Phillips, B. M. ;*Mar. Pollut. Bull.* **2013**, *73*, 144.
325. Oliveira, S. N. de; Carvalho Júnior, O. A. de; Gomes, R. A. T.; Guimarães, R. F.; McManus, C. M. ;*Land use policy* **2017**, *61*, 40.
326. AIBA (Associação de Agricultores e Irrigantes da Bahia) 1st survey of the 2019/2020 harvest. available: <https://aiba.org.br/wp-content/uploads/2020/03/levantamento.pdf> (accessed Jan 22, 2021).
327. Conab (Companhia Nacional de Abastecimento) *Monitoring the Brazilian grain harvest*; 1st ed.; Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (Brazil): Brasília-DF, 2013.

328. Sparling, D. W. *Organochlorine Pesticides*; 2016.
329. Tsygankov, V. Y.; Lukyanova, O. N.; Boyarova, M. D. ;*Mar. Pollut. Bull.* **2018**, *128*, 208.
330. Zhou, S.; Pan, Y.; Zhang, L.; Xue, B.; Zhang, A.; Jin, M. ;*Mar. Pollut. Bull.* **2018**, *131*, 602.
331. Hakme, E.; Lozano, A.; Ferrer, C.; Díaz-Galiano, F. J.; Fernández-Alba, A. R. ;*TrAC - Trends Anal. Chem.* **2018**, *100*, 167.
332. Stachniuk, A.; Fornal, E. ;*Food Anal. Methods* **2016**, *9*, 1654.
333. Cutillas, V.; Galera, M. M.; Rajski, Ł.; Fernández-Alba, A. R. ;*J. Chromatogr. A* **2018**, *1545*, 67.
334. Akoto, O.; Azuure, A. A.; Adotey, K. D. ;*Springerplus* **2016**, *5*, 1.
335. Navarrete, I. A.; Tee, K. A. M.; Unson, J. R. S.; Hallare, A. V. ;*Environ. Monit. Assess.* **2018**, *190*.
336. Islam, M. S.; Salam, M. A.; Rahman, M. A.; Hasanuzzaman, M.; Nabi, M. R. ;*Appl. Water Sci.* **2018**, *8*, 1.
337. Fang, Y.; Nie, Z.; Die, Q.; Tian, Y.; Liu, F.; He, J.; Huang, Q. ;*Chemosphere* **2017**, *178*, 340.
338. Yadav, I. C.; Devi, N. L.; Syed, J. H.; Cheng, Z.; Li, J.; Zhang, G.; Jones, K. C. ;*Sci. Total Environ.* **2015**, *511*, 123.
339. Rajendran, R. B.; Venugopalan, V. K.; Ramesh, R. ;*Chemosphere* **1999**, *39*, 1699.
340. Fantke, P.; Jolliet, O. ;*Int. J. Life Cycle Assess.* **2016**, *21*, 722.
341. Yang, J. Z.; Wang, Z. X.; Ma, L. H.; Shen, X. Bin; Sun, Y.; Hu, D. W.; Sun, L. X. ;*Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2015**, *40*, 698.
342. Yu, X.; Zhao, B.; Su, Y.; Zhang, Y.; Chen, J.; Wu, W.; Cheng, Q.; Guo, X.; Zhao, Z.; Ke, X.; Danzeng, W.; Zhao, B.; Ma, Q. ;*Life Sci.* **2018**, *200*, 81.
343. Pathak, R.; Mustafa, M.; Ahmed, R. S.; Tripathi, A. K.; Guleria, K.; Banerjee, B. D. ;*Clin. Biochem.* **2010**, *43*, 131.
344. Newton, I. In *Earth Systems and Environmental Sciences*; Elsevier Inc., 2018; pp. 97–104.
345. Mansour, M. *Fate and Prediction of Environmental Chemicals in Soils, Plants, and Aquatic Systems*; CRC Press.; Taylor & Francis Group: Boca Raton, Florida, U.S.A., 2018.
346. Anyusheva, M.; Lamers, M.; La, N.; Nguyen, V. V.; Streck, T. ;*Clean - Soil, Air, Water* **2016**, *44*, 858.
347. Oliveira, L. T.; Villar, P. C. In *Proceedings of the XVIII Brazilian Groundwater Congress*; XVIII Brazilian Groundwater Congress, 2015; pp. 1–17.
348. Li, Y.; Niu, J.; Shen, Z.; Zhang, C.; Wang, Z.; He, T. ;*Chemosphere* **2014**, *114*, 233.
349. Qu, C.; Sun, Y.; Albanese, S.; Lima, A.; Sun, W.; Di Bonito, M.; Qi, S.; De Vivo, B. ;*J. Geochemical Explor.* **2018**, *195*, 87.
350. El Nemr, A.; El-Sadaawy, M. M. ;*Int. J. Sediment Res.* **2015**, *31*, 44.
351. Dias, A. N.; Simão, V.; Merib, J.; Carasek, E. ;*Talanta* **2015**, *134*, 409.
352. Honeycutt, R. C.; Khabacker, D. 1; Raton, B.; London, A. A. Mechanisms of pesticide movement into ground water available: <http://www.taylorandfrancis.com> (accessed Jan 10, 2021).
353. Tang, Z.; Yang, Z.; Shen, Z.; Niu, J.; Liao, R. ;*Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2007**, *53*, 303.
354. Moretto, A. *Organochlorine and Pyrethroid Insecticides*; Third Edit.; Elsevier, 2017; Vol. 6–15.

355. Cetesb (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) History and legislation of persistent organic pollutants (POPs) in Brazil. available: <https://cetesb.sp.gov.br/pops/wp-content/uploads/sites/19/2018/06/Histórico-e-legislação-de-poluentes-orgânicos-persistentes-POPs-no-Brasil.pdf> (accessed Jan 19, 2021).
356. Oliveira, A. H. B.; Cavalcante, R. M.; Duaví, W. C.; Fernandes, G. M.; Nascimento, R. F.; Queiroz, M. E. L. R.; Mendonça, K. V. ;*Sci. Total Environ.* **2016**, *542*, 254.
357. Cavalcante, R. M.; Lima, I. M. de; Dantas, Y.; Barbosa, M. R. S.; Vasconcellos, S.; Nogueira, T.; Bezerra, F.; Cruz, H. *Organic contaminants in aquatic environments*; Lima, I. M. de, Ed.; Postgradua.; University Press: Fortaleza-CE, 2020.
358. MDIC (Ministério do Desenvolvimento da Indústria e Comércio) General Export and Import available: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral> (accessed Dec 9, 2021).
359. Moreira, E. B. M.; Santos, J. Y. G. dos; Machado, W. B.; Ribeiro, E. P. In *Proceedings of the XIX Brazilian Symposium on Remote Sensing*; IMPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais): Santos-SP, 2019; pp. 3645–3648.
360. Rêgo, E. L. do; Silva, J. D. S. da; Nakamura, T. C.; Diniz, P. H. G. D.; Oliveira, U. R.; Souza, J. R. de ;*J. Environ. Sci. Heal. Part B* **2021**, *56*, 357.
361. IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) Geosciences: Downloads available: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/downloads-geociencias.html> (accessed Mar 19, 2021).
362. INCRA (Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária) Land Collection available: <http://acervofundiario.incra.gov.br/acervo/acv.php> (accessed Mar 19, 2021).
363. MMA (Ministério do Meio Ambiente) Geographical data downloads available: <http://mapas.mma.gov.br/i3geo/datadownload.htm> (accessed Mar 19, 2021).
364. QGIS Spatial Analysis Interpolation available: https://docs.qgis.org/2.8/pt_BR/docs/gentle_gis_introduction/spatial_analysis_interpolation.html (accessed Mar 19, 2021).
365. Mitás, L.; Mitasova, H. In *Studies in Computational Intelligence*; Kacprzyk, J., Ed.; Springer: Germany, 1999; Vol. 839, pp. 19–41.
366. Jakob, A. A. E.; Young, A. F. In *Proceedings of the XV National Meeting of Population Studies*; ABEP: Caxambu – MG, 2006; pp. 1–22.
367. Bittencourt, F.; Mantovani, E. C.; Sediyaama, G. C.; Santos, N. T. ;*Rev. Agrogeoambiental* **2018**, *10*, 67.
368. Aver, G. F.; Espín, S.; Dal Corno, R. D. B.; García-Fernández, A. J.; Petry, M. V. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 5971.
369. do Nascimento, F. P.; Kuno, R.; Lemes, V. R. R.; Kussumi, T. A.; Nakano, V. E.; Rocha, S. B.; de Oliveira, M. C. C.; de Albuquerque Kimura, I.; Gouveia, N. ;*Environ. Monit. Assess.* **2017**, *189*, 380.
370. Brazil National Health Surveillance Report for Populations Exposed to Pesticides available: http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/agrotoxicos_otica_sistema_unico_saude_v1_t.1.pdf (accessed Jan 21, 2020).
371. Guida, Y.; Carvalho, G. O. de; Capella, R.; Pozo, K.; Lino, A. S.; Azeredo, A.; Carvalho, D. F. P.; Braga, A. L. F.; Torres, J. P. M.; Meire, R. O. ;*Environ. Pollut.* **2021**, *271*, 116359.
372. Cetesb (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) Chemical Product

- Information Sheet - Heptaclor available:
https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=HEPTACLOR (accessed Feb 28, 2019).
373. Cetesb (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) Toxicological Information Sheet - Hexachlorobenzene available:
<http://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Hexaclorobenzeno.pdf> (accessed Jan 20, 2021).
374. Felix, F. F.; Navickiene, S.; Dórea, H. S. ;*Fapese Mag.* **2007**, 3, 39.
375. Almeida, W. F.; Fiúza, J.; Magalhães, C. M.; Junger, C. M. Pesticides <https://www.scielo.org/article/csp/1985.v1n2/220-249/> (accessed Mar 3, 2022).
376. Fo, R. M. M.; Veiga, A. F. S. L. ;*An. da Soc. Entomológica do Bras.* **1998**, 27, 149.
377. Cascaes, M. J. Occurrence of PCBs, PBDEs and organochlorine pesticides in *Prionace glauca* from the south coast of Brazil. available:
<https://pdfs.semanticscholar.org/a383/8b1bc974edb646e2b627f471288431615ada.pdf>.
378. Guida, Y. de S. Atmospheric contamination by montane pesticides in the state of Rio de Janeiro available:
https://www.icmbio.gov.br/parnaitatiaia/images/stories/o-que-fazemos/CONTAMINAÇÃO_ATMOSFÉRICA_POR_PESTICIDAS_SEMIVOLÁTEIS_EM_DUAS_UNIDADES_DE_CONSERVAÇÃO_MONTANAS_PNI_E_PARNASO_NO_ESTADO_DO_RIO_DE_JANEIRO.pdf (accessed Jan 12, 2022).
379. Saadati, N.; Abdullah, M. P.; Zakaria, Z.; Rezayi, M.; Hosseinizare, N. ;*Chem. Cent. J.* **2012**, 6, 1.
380. Chen, G. ;*Encycl. Toxicol.* **2005**, 515.
381. Bouwman, H.; Viljoen, I. M.; Quinn, L. P.; Polder, A. ;*Environ. Res.* **2013**, 126, 240.
382. Marçal, W. S.; Fernandes, J. A. da S.; Menck, M. F. ;*Arch. Vet. Sci.* **2016**, 21, 17.
383. Almeida, F. V.; Centeno, A. J.; Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F. ;*Quim. Nova* **2007**, 30, 1976.
384. Mesquita, K. A. Study of persistent organic pollutants (pops) in the sediment of the billings - sp dam via gas chromatography coupled with mass spectrometry available: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/28031> (accessed Feb 20, 2021).
385. Ye, L.; Chen, X.; Li, X.; Zhu, Q.; Yu, L.; Guo, J.; Chen, B.; Akingbemi, B. T.; Ge, R. S.; Li, H. ;*Toxicol. Lett.* **2014**, 225, 407.
386. Patočka, J.; Wu, Q.; França, T. C. C.; Ramalho, T. C.; Pita, R.; Kuča, K. ;*Quim. Nova* **2016**, 39, 987.
387. Scorza Júnior, R. P.; Franco, A. A.; Moraes, L. C. K. ;*Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* **2013**, 17, 756.
388. Moreira, J. C.; Peres, F.; Simoes, A. C.; Pignati, W. A.; Dores, E. C. de C.; Vieira, S. N.; Strussmann, C.; Mott, T.; Simões, A. C.; Pignati, W. A.; Dores, E. C. de C.; Vieira, S. N.; Strüssmann, C.; Mott, T. ;*Cienc. e Saude Coletiva* **2012**, 17, 1557.
389. Amato, C. D.; Torres, J. P. M.; Malm, O. ;*Oecologia Bras.* **2007**, 202.
390. Carneiro, F. F. *ABRASCO dossier: a warning about the impacts of pesticides on health*; Carneiro, F. F.; Augusto, L. G. da S.; Rigotto, R. M.; Friedrich, K.; Búrigo, A. C., Eds.; EPSJV.; Popular Expression: São Paulo-SP, 2015.
391. Barwise, a. J. G. ;*Energy & Fuels* **1990**, 4, 647.

392. Caldas, E. D. In *Sustainable Agrochemistry*; S., V. J., Ed.; Springer, Cham, 2019; pp. 275–305.
393. Liao, J. Y.; Fan, C.; Huang, Y. Z.; Pei, K. J. C. ;*J. Hazard. Mater.* **2020**, *389*, 121871.
394. Agostini, M. G.; Roesler, I.; Bonetto, C.; Ronco, A. E.; Bilenca, D. ;*Biol. Conserv.* **2020**, *241*, 108355.
395. Verma, K. A. ;*J. Exp. Zool. India* **2018**, *21*, 4.
396. Chowdhary, P.; Bharagava, R. N.; Mishra, S.; Khan, N. In *Environmental Concerns and Sustainable Development*; 2020; pp. 235–256.
397. Naveed, M.; Khalid, H.; Ayub, M. A.; Rehman, M. Z. ur; Rizwan, M.; Rasul, A.; Haq, M. A. ul In *Resources Use Efficiency in Agriculture*; 2020; pp. 615–646.
398. Singh, J.; Yadav, P.; Pal, A. K.; Mishra, V. *Water Pollutants: Origin and Status*; D., P.; P., K.; P., S.; S., P., Eds.; Springer, Singapore, 2020.
399. Britto, F. B.; Do Vasco, A. N.; Pereira, A. P. S.; Méllo, A. V.; Nogueira, L. C. ;*Rev. Cienc. Agron.* **2012**, *43*, 390.
400. Mali, T. Poisoned: pesticides contaminate cities, intoxicate people and already reach the tables of Brazilians. available: <http://revistagalileu.globo.com/Revista/Common/0,,ERT341651-17773,00.html#:~:text=Todos os anos%2C milhares de, controle das substâncias no Brasil&text=Lorrana%2C 9 anos%2C brincava no balanço.> (accessed Jan 10, 2022).
401. Abhilash, P. C.; Singh, N. ;*J. Hazard. Mater.* **2009**, *165*, 1.
402. Ramírez-Morales, D.; Pérez-Villanueva, M. E.; Chin-Pampillo, J. S.; Aguilar-Mora, P.; Arias-Mora, V.; Masís-Mora, M. ;*Chemosphere* **2021**, *262*.
403. IBAMA Gráfico consumo de agrotóxicos e afins (2000 - 2014).
404. Albuquerque, A. F.; Ribeiro, J. S.; Kummrow, F.; Nogueira, A. J. A.; Montagner, C. C.; Umbuzeiro, G. A. ;*Environ. Sci. Process. Impacts* **2016**, *18*, 779.
405. Sun, X.; Li, C.; Kuiper, K. F.; Zhang, Z.; Gao, J.; Wijbrans, J. R. ;*Glob. Planet. Change* **2016**, *143*, 88.
406. Rego, E. L. do; Nakamura, T. C.; Diniz, P. H. G. D.; Oliveira, U. R.; Souza, J. R. de; Silva, J. D. S. da ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**, *16*.
407. Finkler, N. R.; Peresin, D.; Cocconi, J.; Bortolin, T. A.; Rech, A.; Schneider, V. E. ;*Rev. Ambient. e Agua* **2015**, *10*, 782.
408. Souza, R. C.; Portella, R. B.; Almeida, P. V. N. B.; Pinto, C. O.; Gubert, P.; Santos da Silva, J. D.; Nakamura, T. C.; do Rego, E. L. ;*J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* **2020**, *55*, 530.
409. Kuhl, B. N. Photosanitary Management in Cotton Crop <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/104455/Bruno Nogueira Kuhl.pdf?sequence=1> (accessed Mar 3, 2022).
410. Reis, S. L. da S. Development and nature: the dynamics of occupation of the cerrado and environmental repercussions in the agro-export region of western Bahia., Universidade Federal da Bahia (Dissertation), 2014.
411. Hashmi, T. A.; Qureshi, R.; Tipre, D.; Menon, S. ;*Environ. Forensics* **2020**, *21*, 1.
412. Barizon, R. R. M.; Figueiredo, R. de O.; de Souza Dutra, D. R. C.; Regitano, J. B.; Ferracini, V. L. ;*J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* **2020**, *55*, 283.
413. Riaz, G.; Tabinda, A. B.; Kashif, M.; Yasar, A.; Mahmood, A.; Rasheed, R.; Khan, M. I.; Iqbal, J.; Siddique, S.; Mahfooz, Y. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25*, 22584.

414. Kaiser, H. F. ;*Stat. Des. Res.* **1960**, *20*, 141.
415. Hair, J. F.; Black, W. C.; J.Babin, B.; Anderson, R. E. *Multivariate Data Analysis: Global Edition*; Editora, B., Ed.; 7th Editio.; Porto Alegre, 2009.
416. Von Der Ohe, P. C.; Dulio, V.; Slobodnik, J.; De Deckere, E.; Kühne, R.; Ebert, R. U.; Ginebreda, A.; De Cooman, W.; Schüürmann, G.; Brack, W. ;*Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 2064.
417. INERIS L’Institut national de l’environment industriel et des risques–Lindane <https://substances.ineris.fr/fr/substance/1160> (accessed Feb 17, 2020).
418. INERIS L’Institut national de l’environment industriel et des risques–Heptachlor <https://substances.ineris.fr/fr/substance/1037> (accessed Feb 17, 2022).
419. INERIS Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Aldrin <https://substances.ineris.fr/fr/substance/354> (accessed Feb 17, 2022).
420. INERIS Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Dieldrin <https://substances.ineris.fr/fr/substance/792> (accessed Feb 17, 2022).
421. Zeng, H.; Fu, X.; Liang, Y.; Qin, L.; Mo, L. ;*RSC Adv.* **2018**, *8*, 17797.
422. Finizio, A.; Azimonti, G.; Villa, S. ;*J. Environ. Monit.* **2011**, *13*, 49.
423. INERIS L’Institut national de l’environment industriel et des risques–Disulfoton <https://substances.ineris.fr/fr/substance/877> (accessed Feb 17, 2011).
424. INERIS L’Institut national de l’environment industriel et des risques–Methyl Parathion <https://substances.ineris.fr/fr/substance/1222> (accessed Feb 18, 2022).
425. INERIS L’Institut national de l’environment industriel et des risques–fenitrothion <https://substances.ineris.fr/fr/substance/972> (accessed Feb 17, 2022).
426. INERIS L’Institut national de l’environment industriel et des risques–Malathion <https://substances.ineris.fr/fr/substance/1168> (accessed Feb 17, 2022).
427. INERIS L’Institut national de l’environment industriel et des risques–Chloropyrifos <https://substances.ineris.fr/fr/substance/661> (accessed Feb 18, 2022).
428. Paijens, C.; Bressy, A.; Frère, B.; Moilleron, R. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 3792.
429. INERIS L’Institut national de l’environment industriel et des risques–Azoxystrobin <https://substances.ineris.fr/fr/substance/428> (accessed Feb 18, 2022).
430. WHO (World Health Organization) *A global overview of national regulations and standards for drinking-water quality*; 2018.
431. Bynum, H.; Bynum, B. ;*Lancet* **2013**, *391*, 1567.
432. Khangembam, S.; Kshetrimayum, K. S. ;*Groundw. Sustain. Dev.* **2019**, *8*, 541.
433. Wang, J.; Yang, C.; He, L.; Dao, G.; Du, J.; Han, Y. ;*Sci. Total Environ.* **2019**, *665*, 406.
434. Xu, X.; Jiang, Y.; Liu, M.; Huang, Q.; Huang, G. ;*Agric. Water Manag.* **2019**, *211*, 152.
435. Gonzalo, C.; Camargo, J. A. ;*Chemosphere* **2013**, *93*, 1117.
436. Kistemann, T.; Schmidt, A.; Flemming, H. ;*Int. J. Hyg. Environ. Health* **2016**, *219*, 629.
437. Dadi, D.; Mengistie, E.; Terefe, G.; Getahun, T.; Bruggen, B. Van Der ;*Integr. Med. Res.* **2018**, *18*, 201.
438. Nargis, A.; Habib, A.; Harun-Or-Rashid; Harun, H. B.; Islam Sarker, M. S.; Jin, R.; Liu, G.; Liu, W.; Al-Razee, A. N. M.; Chen, K.; Cai, M. ;*Emerg. Contam.* **2021**, *7*, 99.

439. O'Shea, L. ;*Sci. Total Environ.* **2002**, 282–283, 49.
440. Wang, J.; Zhao, J.; Lei, X.; Wang, H. ;*Environ. Pollut.* **2018**, 241, 759.
441. Azzellino, A.; Colombo, L.; Lombi, S.; Marchesi, V.; Piana, A.; Andrea, M.; Alberti, L. ;*Sci. Total Environ.* **2019**, 656, 1207.
442. Harrison, S.; Mcaree, C.; Mulville, W.; Sullivan, T. ;*Sci. Total Environ.* **2019**, 677, 700.
443. Motevalli, A.; Amir, S.; Hashemi, H.; Berndtsson, R.; Pradhan, B.; Gholami, V. ;*J. Clean. Prod.* **2019**, 228, 1248.
444. Rego, E. L. do; Boaventura, G. R.; Bueno, M. A.; Souza, A. S.; Leite, O. D. In *Br. J. Anal. Chem.*; Kubota, L. T.; Schuch, C. M.; Arruda, M. A. Z.; Gomes, M. M.; Oliveira, P. V. de, Eds.; DKK Comunicação: São Paulo-SP, 2014; Vol. 3, pp. 488–494.
445. AIBA Yearbook of the Western Region of Bahia Crop 2013/2014 <https://aiba.org.br/wp-content/uploads/2014/06/OESTE-DA-BAHIA-2014.pdf> (accessed Jul 12, 2019).
446. Marques, R. C.; Bernardi, J. V. E.; Dórea, J. G.; Brandão, K. G.; Bueno, L.; Leão, R. S.; Malm, O. ;*Int. J. Environ. Res. Public Health* **2013**, 10, 2150.
447. Namugize, J. N.; Jewitt, G.; Graham, M. ;*Phys. Chem. Earth* **2018**, 105, 247.
448. CONAMA Resolução CONAMA N° 357, De 17 De Março De 2005* (Retificada); 2005; p. 36.
449. Barzegar, R.; Asghari Moghaddam, A.; Tziritis, E. ;*Environ. Earth Sci.* **2016**, 75, 1.
450. Hanafiah, M. M.; Yussof, M. K. M.; Hasan, M.; Abdulhasan, M. J.; Toriman, M. E. ;*Appl. Ecol. Environ. Res.* **2018**, 16, 5157.
451. Mustapha, A.; Aris, A. Z.; Juahir, H.; Ramli, M. F.; Kura, N. U. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2013**, 20, 5630.
452. Xin, Z.; Kinouchi, T. ;*J. Hydrol.* **2013**, 489, 16.
453. Do Rego, E. L.; Boaventura, G. R.; Bueno, M. A.; Souza, A. S.; Campos, J. E. G.; Leite, O. D. ;*Brazilian J. Anal. Chem.* **2014**, 3, 488.
454. Rego, E. L. Do; Gomes, D. B.; Da Silva Júnior, J.; Herok, D. L.; Porto, E. D. de O.; Leite, O. D. ;*Orbital - Electron. J. Chem.* **2017**, 9.
455. Souza, A. T. de; Carneiro, L. A. T. X.; da Silva Junior, O. P.; de Carvalho, S. L.; Américo-Pinheiro, J. H. P. ;*Environ. Technol. (United Kingdom)* **2021**, 42, 4286.
456. Teixeira de Souza, A.; Carneiro, L. A. T. X.; Junior, O. P. da S.; Carvalho, S. L. de; Américo-Pinheiro, J. H. P. ;*Environ. Technol. (United Kingdom)* **2021**, 42, 4286.
457. Helena, B.; Pardo, R.; Vega, M.; Barrado, E.; Fernandez, J. M.; Fernandez, L. ;*Water Res.* **2000**, 34, 807.
458. Sharifi, Z.; Akbar, A.; Sinigani, S. ;*Environ. Sci* **2012**, 12, 548.
459. Berger, J. S.; Hermes, E.; Zenatti, D. C.; Gonçalves, M. P.; Lins, M. A.; Wulf, V. S. ;*Sci. Agrar. Parana.* **2013**, 12, 377.
460. Takiyama, L. R.; Silva, A. de Q.; Costa, W. J. P.; Nascimento, H. dos S. In *Diagnóstico das ressacas do estado do Amapá: bacias do igarapé fortaleza e rio curiaú*; Takiyama, L. R.; Silva, A. Q., Eds.; CPAQ/IEPA e DGEO/SEMA: Macapá-APMacapá-AP, 2003; pp. 81–104.
461. Friesl, W.; Horak, O.; Wenzel, W. W. ;*J. Plant Nutr. Soil Sci.* **2004**, 167, 54.
462. Warren, J. G.; Phillips, S. B.; Mullins, G. L.; Zelazny, L. W. ;*Soil Sci. Soc. Am. J.* **2006**, 70, 1957.
463. Brasil, E. C.; Lima, E. do V.; Cravo, M. da S. In *General aspects related to the use of fertilizers and correctives*; Raij, B. Van, Ed.; Embrapa: Belém, PA., 2020;

- pp. 133–145.
464. Paula, R. H. R.; Anjos, D. N. Dos; Freitas, P. H. G.; Ribeiro, J. S. ;*PesquisAgro* **2020**, 3, 110.
 465. CPRM Geological chart of Brazil to the millionth - SF 24.
 466. CPRM Integrated Hydrological and Hydrogeological Studies in the Urucua Aquifer Region.
 467. Amorim, V.; De Lima, O. A. L. ;*Rev. Bras. Geofis.* **2007**, 25, 117.

Anexo 1: Resultados da determinação de resíduos de agrotóxicos ($\mu\text{g L}^{-1}$) em águas superficiais da bacia hidrográfica do Rio de Ondas durante o período seco.

Pesticidas	P1S	P2S	P3S	P4S	P5S	P6S	P7S	P8S	P9S	P10S	P11S	P12S	P13S	P14S	P15S	P16S	P17S
Molinato	<LQ	<LQ	2,603	3,348	<LQ	5,052	2,500	21,705	2,141	ND	<LQ	4,053	ND	8,874	<LQ	8,648	<LQ
Sulfotepe	ND	ND	15,091	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	7,281	ND	2,785	<LQ	<LQ	18,594	<LQ	ND	<LQ	3,173	<LQ	8,064	ND	2,576	<LQ	2,720	<LQ
Dissulfoton	8,416	ND	5,255	3,729	ND	7,272	<LQ	ND	ND	19,639	ND	29,261	ND	<LQ	ND	ND	ND
Dementon-S	17,890	ND	7,785	6,038	ND	9,576	ND	ND	ND	53,735	1,795	65,872	ND	<LQ	ND	58,264	ND
Metil Paration	78,613	55,867	82,044	113,894	57,295	80,433	109,020	22,876	54,697	97,144	87,785	32,571	78,740	53,877	93,561	91,342	87,164
Fenitroton	8,209	ND	17,462	4,421	ND	12,562	2,140	ND	4,067	8,265	4,964	ND	ND	10,014	13,403	3,559	3,242
Malation	67,894	ND	73,873	48,778	18,560	12,391	24,727	28,254	57,517	ND	ND	111,701	ND	105,584	26,944	82,078	ND
Fenthion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Paration	ND	ND	3,362	ND	ND	2,005	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Clorpirifós	13,212	9,700	16,837	3,558	9,568	8,556	ND	ND	12,140	21,728	11,386	17,697	ND	ND	29,919	14,800	14,610
Etion	64,531	16,111	13,367	26,284	14,777	23,872	17,876	13,774	43,051	52,497	27,557	45,483	<LQ	73,557	27,985	24,216	19,649
Bifentrina	<LQ	ND	ND	4,376	7,312	16,079	13,818	ND	11,195	<LQ	25,191	72,240	9,741	33,546	12,908	19,556	ND
Permetrina 1	8,274	ND	ND	116,021	ND	ND	6,879	37,165	17,707	10,445	ND	53,545	38,768	39,020	17,886	ND	ND
Permetrina 2	14,310	ND	ND	42,426	ND	19,320	19,865	52,259	ND	5,298	9,302	79,718	ND	ND	5,847	ND	ND
Azoxistrobina	7,052	ND	24,485	39,780	21,434	25,688	41,615	8,998	28,528	28,308	25,173	67,519	22,993	37,329	24,664	29,817	29,480
α - HCB	5,373	ND	8,875	20,535	ND	3,120	ND	ND	ND	5,215	7,056	126,777	ND	ND	3,116	17,346	1,034
γ - HCB	5,127	ND	ND	5,828	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,958	54,851	ND	ND	ND	12,266	ND
β - HCB	6,930	ND	ND	3,080	ND	2,531	ND	ND	2,532	3,544	3,262	2,793	ND	4,016	ND	2,449	ND
δ - HCB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,890	ND	30,304	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	3,043	ND	ND	3,032	ND	ND	ND	ND	ND	6,320	ND	191,557	ND	ND	ND	6,179	ND
Aldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro hepóxido	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan I	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DDE	2,351	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,044	ND

Dieldrin	ND	ND	ND	4,093	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	16,830	ND	ND	ND	ND	ND
Endrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,324	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan II	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,206	ND	ND	ND	12,414	ND	ND	ND	ND	ND
DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19,869	ND	ND	ND	ND	ND
Endrin aldeído	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,593	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan sulfato	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DDT	8,692	ND	ND	ND	ND	5,674	ND	ND	ND	7,966	ND	7,977	ND	ND	ND	14,738	ND
Endrin cetona	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	27,676	ND	ND	ND	ND	ND
Metoxicloro	ND	8,753	ND	ND	ND	36,082	ND	ND	ND	9,407	10,854	92,104	34,198	ND	ND	10,094	ND

Anexo 2: Resultados da determinação de resíduos de agrotóxicos (ng L⁻¹) em águas superficiais da bacia hidrográfica do Rio de Ondas durante o período chuvoso.

Pesticidas	P1C	P2C	P3C	P4C	P5C	P6C	P7C	P8C	P9C	P10C	P11C	P12C	P13C	P14C	P15C	P16C	P17C
Molinato	ND	ND	ND	ND	ND	7,780	2,775	13,196	ND	ND	ND	4,423	ND	ND	2,129	ND	12,366
Sulfotepe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	ND	ND	<LQ	19,536	2,108	<LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	ND	<LQ
Dissulfoton	ND	ND	ND	<LQ	1,586	ND	ND	ND	1,417	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dementon-S	ND	ND	ND	1,290	1,435	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metil Paration	ND	ND	34,899	37,774	15,593	ND	ND	28,848	ND	ND	35,150	ND	ND	ND	21,670	ND	ND
Fenitrotion	ND	ND	ND	ND	ND	30,912	ND	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	ND	<LQ	ND
Malation	ND	ND	55,371	ND	85,938	786,394	51,357	2,680	ND	80,525	52,337	ND	27,250	ND	17,009	ND	86,075
Fenthion	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Paration	ND	ND	8,876	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Clorpirifós	<LQ	ND	5,278	7,214	6,637	<LQ	<LQ	5,216	ND	ND	<LQ	3,681	3,192	ND	ND	<LQ	1,893
Etion	6,982	<LQ	46,917	10,915	184,071	ND	6,663	13,873	ND	60,462	5,276	17,896	12,099	7,135	127,069	24,245	27,232
Bifentrina	<LQ	ND	12,896	92,380	ND	ND	10,125	ND	10,864	17,344	ND	5,191	ND	14,840	2,942	ND	42,245
Permetrina 1	<LQ	ND	5,297	95,994	3,906	ND	10,812	34,710	ND	17,243	11,824	91,633	7,529	ND	9,272	3,735	3,648
Permetrina 2	ND	ND	ND	92,514	<LQ	7,832	10,608	9,949	ND	8,083	7,505	9,444	5,492	ND	3,286	ND	ND
Azoxistrobina	22,110	38,378	67,809	46,622	14,346	82,610	57,409	32,460	124,206	54,836	107,198	48,588	24,047	36,282	26,190	11,415	8,359
α- HCB	2,687	ND	7,351	11,233	2,030	4,441	<LQ	5,924	1,076	3,195	4,042	43,298	12,774	18,432	4,485	10,036	<LQ
γ - HCB	51,155	70,099	153,909	81,535	86,444	149,016	62,261	157,961	67,964	49,049	71,408	64,336	950,731	1,013,119	126,728	50,524	74,702
β - HCB	3,465	ND	4,006	<LQ	ND	6,072	ND	6,304	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	19,394	35,161	ND	<LQ	ND
δ - HCB	ND	ND	3,822	ND	ND	ND	ND	6,939	ND	<LQ	ND	7,783	48,253	55,367	ND	ND	ND
Heptacloro	<LQ	ND	7,477	<LQ	ND	7,280	ND	11,115	ND	3,160	ND	72,039	2,501	4,793	ND	3,089	ND
Aldrin	<LQ	ND	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	3,019	ND	ND	ND	ND	2,541	2,531	ND	ND	ND

Heptacloro hepóxido	<LQ	ND	6,227	ND	ND	5,480	ND	9,275	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan I	<LQ	ND	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	<LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DDE	<LQ	ND	2,825	ND	ND	2,996	ND	6,744	ND	ND	ND	ND	3,462	4,190	<LQ	2,022	ND
Dieldrin	ND	ND	5,483	6,786	ND	4,028	ND	7,085	ND	ND	ND	8,415	ND	6,018	6,447	4,267	ND
Endrin	ND	ND	92,616	ND	ND	4,878	ND	11,442	ND	ND	ND	<LQ	9,774	9,090	ND	ND	ND
Endosulfan II	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,603	ND	ND	ND	6,207	3,816	ND	ND	ND	ND
DDD	ND	ND	11,696	ND	ND	8,049	ND	14,053	ND	ND	ND	9,935	ND	<LQ	ND	ND	ND
Endrin aldeído	ND	ND	<LQ	ND	ND	5,015	ND	7,121	ND	ND	ND	2,796	7,789	<LQ	ND	ND	7,108
Endosulfan sulfato	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,457	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DDT	4,346	<LQ	26,631	<LQ	ND	23,911	<LQ	31,870	ND	3,983	ND	6,444	17,614	11,791	4,457	7,369	ND
Endrin cetona	ND	ND	17,021	ND	ND	12,420	<LQ	23,807	ND	ND	ND	6,509	9,146	6,055	4,860	ND	ND
Metoxicloro	6,530	9,245	65,023	8,258	7,976	71,669	6,121	78,969	5,823	12,021	13,803	27,721	36,317	20,721	24,309	22,153	10,595

Anexo 3: Balanço iônico para os dados do período seco S1.

Amostras	CÁTIONS					ÂNIONS						BALANÇO IÔNICO			
	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Soma	C. E.	Soma	Erro do balanço iônico (%)
	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	Ânions	µS	cátions	
P1	0,00	0,04	0,01	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,05	0,06	2,50	0,08	14%
P2	0,00	0,05	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,03	0,06	4,00	0,08	17%
P3	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	5,10	0,02	6%
P4	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,04	4,00	0,04	5%
P5	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	3,30	0,03	12%
P6	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	11%
P7	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	0,04	0%
P8	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	15,20	0,03	-10%
P9	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,04	0,10	0,03	-6%
P10	0,01	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	0,06	5,60	0,07	7%
P11	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	8,70	0,06	-6%
P12	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00	0,06	2,00	0,04	-17%
P13	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	3,80	0,02	-11%
P14	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	4,00	0,05	-6%
P15	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	2,80	0,04	0%
P16	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	4,60	0,05	-7%
P17	0,01	0,06	0,00	0,07	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,09	0,11	12,40	0,15	17%

Anexo 4: Balanço iônico para os dados do período chuvoso C1.

Amostras	pH	CÁTIONS					ÂNIONS						BALANÇO IÔNICO			
		NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Soma	C. E.	Soma	Erro do balanço iônico (%)
		meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	Ânions	µS	cátions	
P1	4,85	0,01	0,02	0,01	0,29	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,26	0,30	3,10	0,34	6%
P2	4,80	0,01	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,04	0,06	4,50	0,06	1%
P3	4,72	0,02	0,04	0,00	0,06	0,01	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,05	0,10	4,90	0,12	10%
P4	4,82	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,10	0,04	0,02	0,00	0,01	0,00	0,16	5,80	0,11	-19%
P5	4,78	0,01	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05	0,00	0,00	0,08	7,90	0,05	-19%
P6	4,90	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	6,60	0,04	-2%
P7	5,20	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,05	0,04	0,02	0,00	0,01	0,00	0,12	7,00	0,09	-12%
P8	5,50	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,05	0,04	0,01	0,00	0,02	0,00	0,12	5,60	0,08	-17%
P9	5,53	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,05	8,30	0,07	10%
P10	6,50	0,00	0,06	0,02	0,03	0,02	0,01	0,04	0,01	0,00	0,01	0,05	0,12	9,30	0,13	3%
P11	6,62	0,01	0,05	0,01	0,06	0,01	0,08	0,06	0,01	0,00	0,05	0,00	0,20	9,40	0,14	-18%
P12	5,41	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,01	0,06	5,80	0,06	5%
P13	5,20	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,01	0,06	6,00	0,06	1%
P14	5,67	0,00	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05	0,01	0,00	0,04	0,00	0,11	10,10	0,08	-18%
P15	5,80	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,01	0,06	13,00	0,06	-6%
P16	5,80	0,00	0,03	0,00	0,06	0,02	0,00	0,04	0,01	0,00	0,02	0,03	0,11	10,30	0,11	3%
P17	6,75	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,08	0,13	16,30	0,13	-1%

Anexo 5: Balanço iônico para os dados do período chuvoso C2.

Amostras	pH	CÁTIONS					ÂNIONS						BALANÇO IÔNICO			
		NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Soma	C. E.	Soma	Erro do balanço Iônico (%)
		meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	Anions	μS	cations	
P1	4,64	0,00	0,12	0,04	0,03	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,09	0,12	3,60	0,19	20%
P2	4,80	0,01	0,02	0,01	0,03	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,01	0,00	0,07	5,40	0,06	-1%
P3	4,82	0,01	0,06	0,01	0,10	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,10	0,15	4,70	0,22	18%
P4	4,93	0,00	0,04	0,01	0,21	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,13	0,18	4,70	0,27	19%
P5	4,75	0,01	0,01	0,00	0,06	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,05	0,08	19,80	0,08	-2%
P6	5,20	0,01	0,04	0,01	0,06	0,01	0,00	0,04	0,01	0,00	0,02	0,05	0,12	17,70	0,13	1%
P7	5,28	0,01	0,06	0,02	0,27	0,02	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,19	0,24	17,80	0,37	20%
P8	5,88	0,00	0,05	0,02	0,34	0,02	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,24	0,29	7,40	0,44	20%
P9	5,30	0,00	0,05	0,02	0,13	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,16	0,19	18,00	0,21	5%
P10	6,76	0,01	0,06	0,01	0,14	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,18	0,22	8,00	0,24	4%
P11	6,85	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,07	8,10	0,04	-19%
P12	5,15	0,00	0,03	0,01	0,06	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,05	0,09	3,10	0,10	6%
P13	5,30	0,01	0,02	0,00	0,08	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,08	0,11	5,10	0,12	5%
P14	5,49	0,01	0,03	0,01	0,11	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00	0,01	0,10	0,16	10,60	0,16	-1%
P15	5,60	0,01	0,02	0,00	0,05	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,05	0,09	18,00	0,09	-1%
P16	5,85	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,04	6,00	0,04	-5%
P17	7,00	0,00	0,03	0,01	0,34	0,01	0,00	0,06	0,00	0,00	0,01	0,28	0,35	17,20	0,39	5%

Anexo 6: Balanço iônico para os dados do período seco S2.

Amostras	pH	CÁTIONS					ÂNIONS						BALANÇO IÔNICO			
		NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Soma	C. E.	Soma	Erro do balanço Iônico (%)
		meq	Meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	meq	Anions	µS	cations	
P1	4,64	0,02	0,02	0,00	0,11	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,08	0,13	3,60	0,16	13%
P2	4,80	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	5,40	0,03	-2%
P3	4,82	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,03	0,06	4,70	0,04	-18%
P4	4,93	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	4,70	0,04	-7%
P5	4,75	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	19,80	0,05	13%
P6	5,20	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,04	17,70	0,04	-6%
P7	5,28	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,03	0,05	17,80	0,04	-9%
P8	5,88	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,06	7,40	0,04	-15%
P9	5,30	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	18,00	0,03	-7%
P10	6,76	0,01	0,08	0,01	0,31	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,26	0,29	8,00	0,42	19%
P11	6,85	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,05	0,08	8,10	0,11	16%
P12	5,15	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02	0,05	3,10	0,04	-18%
P13	5,30	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00	0,00	0,02	0,06	5,10	0,04	-19%
P14	5,49	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,03	0,07	10,60	0,05	-13%
P15	5,60	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,08	0,10	18,00	0,11	3%
P16	5,85	0,00	0,08	0,02	0,06	0,02	0,00	0,03	0,02	0,00	0,01	0,16	0,22	6,00	0,18	-9%
P17	7,00	0,01	0,04	0,01	0,05	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,15	0,17	17,20	0,12	-17%

Anexo 7: Resultados dos parâmetros investigados em cada ponto de coleta, sendo S1 primeira coleta no final da estiagem do ano de 2017; C1 e C2 a primeira e a segunda coleta do período chuvoso; e a S2 no início da seca do ano de 2018. A unidade dos parâmetros Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄²⁻, SO₄²⁻, Al, Cu, Fe, Mn, Zn, Sal e TDS é mg/L. A condutividade elétrica é fornecida em µS/cm e a temperatura em °C.

Pontos	Períodos	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH	Sal.	Cond.	TDS	Temp.	Al	Cu	Fe	Mn	Zn
P1	S1	0.090	0.710	0.100	0.650	0.170	<LQ	0.560	0.010	<LQ	<LQ	2.780	5.080	0.001	2.500	1.500	24.000	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.007
P2	S1	0.040	1.070	<LQ	0.500	0.050	<LQ	0.540	0.350	<LQ	<LQ	2.100	5.050	1.900	4.000	2.500	24.500	0.039	0.006	<LQ	<LQ	0.078
P3	S1	<LQ	0.260	<LQ	0.260	0.015	<LQ	0.540	0.350	<LQ	<LQ	0.050	4.820	1.600	5.100	2.300	23.600	0.041	<LQ	<LQ	<LQ	0.011
P4	S1	<LQ	0.790	<LQ	0.070	0.015	<LQ	0.630	0.370	<LQ	<LQ	0.010	5.040	1.900	4.000	2.700	25.000	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
P5	S1	<LQ	0.560	<LQ	0.030	0.015	<LQ	0.590	0.370	<LQ	<LQ	0.010	5.050	0.001	3.300	0.001	26.700	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.003
P6	S1	0.060	0.350	0.030	0.140	0.070	<LQ	0.570	0.400	<LQ	<LQ	0.150	5.130	0.001	0.000	0.001	25.200	0.030	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
P7	S1	0.060	0.430	<LQ	0.350	0.100	<LQ	0.600	0.350	<LQ	<LQ	1.240	5.030	0.001	0.000	0.001	25.100	0.039	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
P8	S1	0.110	0.290	<LQ	0.130	0.030	<LQ	0.720	0.010	0.390	<LQ	0.030	5.300	7.400	15.200	9.900	24.500	0.038	<LQ	0.060	<LQ	0.006
P9	S1	0.090	0.350	0.040	0.150	0.050	<LQ	0.660	0.400	0.390	<LQ	0.020	5.900	0.001	0.100	2.100	24.400	0.041	0.008	<LQ	<LQ	0.003
P10	S1	0.100	0.770	0.050	0.300	0.190	<LQ	0.650	0.010	<LQ	<LQ	2.400	6.840	2.400	5.600	3.600	25.200	0.032	0.003	<LQ	<LQ	0.002
P11	S1	0.110	0.590	0.080	0.230	0.160	<LQ	0.680	0.010	<LQ	0.530	2.000	6.970	2.400	8.700	3.400	25.200	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.004
P12	S1	0.030	0.450	<LQ	0.330	0.090	<LQ	1.760	0.420	<LQ	<LQ	0.030	5.150	0.001	2.000	0.900	25.000	<LQ	<LQ	0.030	<LQ	0.004
P13	S1	0.080	0.210	<LQ	0.110	0.015	<LQ	0.810	0.010	<LQ	<LQ	0.120	5.100	2.800	3.800	2.300	25.000	<LQ	0.010	0.068	<LQ	0.004
P14	S1	0.040	0.420	0.030	0.400	0.090	<LQ	0.810	0.010	<LQ	<LQ	1.700	5.450	7.800	4.000	10.400	24.600	0.049	<LQ	0.084	<LQ	0.003
P15	S1	0.120	0.340	0.020	0.210	0.080	<LQ	0.650	0.010	<LQ	<LQ	1.100	5.630	0.001	2.800	1.500	24.100	0.047	<LQ	0.036	<LQ	0.003
P16	S1	0.110	0.450	0.050	0.230	0.100	<LQ	0.620	0.010	<LQ	<LQ	2.100	5.770	0.001	4.600	2.900	25.100	0.034	<LQ	<LQ	<LQ	0.002
P17	S1	0.110	1.200	0.030	1.540	0.540	<LQ	0.730	0.010	<LQ	<LQ	5.200	6.900	4.800	12.400	6.200	25.300	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.003
P1	C1	0.139	0.423	0.131	6.597	0.451	<LQ	0.850	0.500	<LQ	0.410	15.670	4.850	1.600	3.100	2.500	24.500	<LQ	0.003	<LQ	<LQ	0.005
P2	C1	0.098	0.287	<LQ	0.971	0.116	<LQ	0.750	0.430	<LQ	<LQ	2.200	4.800	1.900	4.500	2.500	24.200	0.031	<LQ	<LQ	<LQ	0.005
P3	C1	0.283	0.715	<LQ	1.343	0.300	<LQ	1.040	0.510	<LQ	<LQ	3.310	4.720	3.200	4.900	3.400	24.400	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.007
P4	C1	0.180	0.780	0.120	0.922	0.450	<LQ	1.320	1.050	<LQ	0.590	0.030	4.820	2.100	5.800	2.600	24.800	0.032	<LQ	<LQ	<LQ	0.003
P5	C1	0.191	0.616	<LQ	0.221	0.055	<LQ	0.810	0.010	1.720	<LQ	0.030	4.780	4.200	7.900	5.600	26.000	0.048	<LQ	<LQ	<LQ	0.026
P6	C1	0.215	0.349	0.043	0.193	0.074	<LQ	0.860	0.010	0.570	<LQ	0.140	4.900	4.500	6.600	4.400	27.800	0.053	<LQ	0.032	<LQ	0.007
P7	C1	0.187	0.680	0.110	0.750	0.230	<LQ	1.340	1.060	<LQ	0.470	<LQ	5.200	2.800	7.000	3.800	26.300	0.064	<LQ	0.041	<LQ	0.003

P8	C1	0.148	0.553	0.069	0.670	0.480	<LQ	1.580	0.640	<LQ	0.790	0.030	5.500	2.800	5.600	3.600	27.200	0.064	0.004	0.090	<LQ	0.003
P9	C1	0.074	0.723	0.043	0.399	0.162	<LQ	1.200	0.510	<LQ	0.530	0.020	5.530	3.100	8.300	4.200	27.300	0.060	<LQ	0.089	<LQ	0.003
P10	C1	0.027	1.179	0.219	0.710	0.736	<LQ	1.480	0.460	<LQ	0.460	3.220	6.500	3.400	9.300	6.200	26.900	0.054	<LQ	0.137	<LQ	<LQ
P11	C1	0.170	0.920	0.150	1.350	0.570	<LQ	2.120	0.850	<LQ	2.290	0.020	6.620	4.400	9.400	5.800	26.500	0.038	<LQ	0.085	<LQ	0.003
P12	C1	0.091	0.220	0.063	0.627	0.628	<LQ	1.150	0.500	<LQ	<LQ	0.780	5.410	2.100	5.800	2.900	24.700	0.065	<LQ	0.045	<LQ	0.003
P13	C1	0.107	0.597	0.062	0.371	0.200	<LQ	1.060	0.530	<LQ	0.440	0.820	5.200	2.200	6.000	3.500	25.300	0.043	<LQ	0.099	<LQ	0.004
P14	C1	0.077	0.841	0.097	0.420	0.254	<LQ	1.940	0.620	<LQ	2.000	0.040	5.670	4.800	10.100	6.400	25.600	0.080	<LQ	0.419	<LQ	0.003
P15	C1	0.056	0.607	<LQ	0.499	0.000	<LQ	1.240	0.530	<LQ	0.470	0.560	5.800	4.000	13.000	6.200	26.100	0.056	0.004	<LQ	<LQ	<LQ
P16	C1	0.021	0.633	0.046	1.287	0.773	<LQ	1.400	0.520	<LQ	0.960	2.100	5.800	4.800	10.300	6.600	25.700	0.060	<LQ	0.222	<LQ	<LQ
P17	C1	0.101	0.920	0.176	1.149	0.391	<LQ	1.470	0.010	<LQ	0.460	4.800	6.750	8.200	16.300	11.200	26.500	0.031	<LQ	<LQ	<LQ	0.003
P1	C2	0.081	2.408	0.439	0.584	0.071	<LQ	0.620	0.360	<LQ	0.400	5.690	4.640	1.600	3.600	2.300	25.000	0.043	<LQ	<LQ	<LQ	0.010
P2	C2	0.132	0.437	0.063	0.669	0.047	<LQ	0.850	2.000	<LQ	0.450	0.040	4.800	2.300	5.400	3.200	25.000	0.039	<LQ	<LQ	<LQ	0.010
P3	C2	0.113	1.176	0.165	2.350	1.571	<LQ	1.430	0.010	<LQ	0.590	6.230	4.820	2.000	4.700	2.900	26.000	0.062	0.006	0.042	<LQ	0.018
P4	C2	0.042	0.753	0.102	4.917	0.141	<LQ	0.680	0.010	0.670	0.340	8.120	4.930	9.000	4.700	12.300	25.700	0.041	<LQ	<LQ	<LQ	0.008
P5	C2	0.110	0.191	0.039	1.387	0.065	<LQ	0.970	0.010	<LQ	0.490	2.870	4.750	9.600	19.800	12.600	25.300	0.054	<LQ	0.042	<LQ	0.006
P6	C2	0.117	0.826	0.097	1.331	0.463	<LQ	1.370	0.910	<LQ	0.760	3.250	5.200	9.100	17.700	12.200	26.300	0.034	<LQ	<LQ	<LQ	0.003
P7	C2	0.155	1.216	0.207	6.118	0.671	<LQ	1.010	0.720	<LQ	0.520	11.780	5.280	8.400	17.800	11.100	26.300	0.116	<LQ	0.047	<LQ	0.006
P8	C2	0.047	1.060	0.291	7.712	0.844	<LQ	1.140	0.440	<LQ	0.480	14.670	5.880	2.500	7.400	3.900	27.600	0.069	0.003	0.060	<LQ	0.009
P9	C2	0.054	0.993	0.215	2.979	0.339	<LQ	0.690	0.360	<LQ	0.400	9.500	5.300	8.600	18.000	11.500	26.000	0.038	<LQ	0.071	<LQ	0.007
P10	C2	0.137	1.211	0.177	3.261	0.594	<LQ	0.780	0.410	<LQ	0.380	11.200	6.760	3.700	8.000	5.200	28.100	0.025	<LQ	0.028	<LQ	0.003
P11	C2	0.108	0.150	0.140	0.414	0.046	<LQ	0.960	0.460	0.570	0.590	0.040	6.850	3.800	8.100	5.200	28.300	0.026	<LQ	0.049	<LQ	0.003
P12	C2	0.075	0.615	0.071	1.271	0.015	<LQ	0.850	0.480	<LQ	0.410	2.780	5.150	1.100	3.100	2.000	26.200	0.036	<LQ	0.044	<LQ	0.013
P13	C2	0.137	0.461	0.034	1.843	0.119	<LQ	0.700	0.010	<LQ	0.370	4.800	5.300	3.200	5.100	3.200	26.300	0.036	<LQ	0.039	<LQ	0.004
P14	C2	0.122	0.522	0.125	2.539	0.141	<LQ	1.250	0.670	<LQ	0.720	6.100	5.490	4.000	10.600	5.600	25.800	0.053	<LQ	0.048	<LQ	<LQ
P15	C2	0.145	0.377	0.057	1.246	0.065	<LQ	0.920	0.010	<LQ	0.470	3.240	5.600	4.600	18.000	11.500	26.900	0.053	<LQ	0.095	<LQ	0.003
P16	C2	0.067	0.013	<LQ	0.756	0.015	<LQ	1.040	0.010	<LQ	0.470	0.070	5.850	3.100	6.000	4.000	25.500	0.046	0.003	0.128	<LQ	0.003
P17	C2	0.052	0.683	0.065	7.815	0.284	<LQ	2.130	0.010	<LQ	0.620	16.870	7.000	8.600	17.200	11.200	28.100	0.032	<LQ	0.065	<LQ	<LQ
P1	S2	0.450	0.358	0.039	2.482	0.396	<LQ	0.810	0.770	<LQ	0.460	5.010	6.040	8.100	13.200	7.500	22.330	0.080	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

P2	S2	0.090	0.045	<LQ	0.326	0.287	<LQ	0.780	0.500	<LQ	<LQ	0.040	5.590	1.400	3.000	1.800	23.170	0.042	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
P3	S2	0.170	0.116	<LQ	0.354	0.283	<LQ	0.610	0.400	<LQ	0.310	1.670	5.720	1.400	2.200	1.100	23.110	0.027	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
P4	S2	0.170	0.085	<LQ	0.346	0.307	<LQ	0.660	0.300	<LQ	<LQ	1.230	6.700	4.000	9.400	5.400	22.670	0.037	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
P5	S2	0.220	0.097	<LQ	0.494	0.282	<LQ	0.570	0.310	<LQ	<LQ	0.910	9.520	6.100	9.600	5.800	22.220	0.037	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
P6	S2	0.140	0.040	<LQ	0.426	0.283	<LQ	0.640	0.180	<LQ	0.440	0.670	8.060	8.200	9.300	12.200	22.390	0.043	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
P7	S2	0.190	0.137	0.030	0.335	0.261	<LQ	0.650	0.330	<LQ	<LQ	1.560	8.140	8.200	11.900	9.300	21.890	0.050	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
P8	S2	0.170	0.127	0.030	0.397	0.222	<LQ	0.830	0.220	0.610	0.380	0.130	8.520	7.000	14.600	11.000	23.110	0.038	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
P9	S2	0.090	0.184	<LQ	0.191	0.273	<LQ	0.490	0.200	<LQ	<LQ	1.170	8.900	5.400	11.200	7.400	21.720	0.037	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
P10	S2	0.100	1.506	0.152	7.155	0.508	<LQ	0.680	0.410	<LQ	<LQ	15.890	9.320	6.800	16.700	11.000	24.000	0.248	0.003	0.045	<LQ	0.004
P11	S2	0.180	0.852	0.121	0.756	0.404	<LQ	0.690	0.480	<LQ	<LQ	3.000	7.110	3.200	10.000	6.400	24.440	0.038	<LQ	0.042	<LQ	<LQ
P12	S2	0.080	0.151	0.034	0.381	0.186	<LQ	0.870	0.350	<LQ	0.280	0.980	5.480	4.200	9.100	4.900	22.890	0.029	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
P13	S2	0.110	0.080	0.013	0.573	0.173	<LQ	1.250	0.350	<LQ	0.030	1.130	8.040	0.700	1.800	6.200	23.390	0.046	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
P14	S2	0.050	0.238	0.043	0.658	0.215	<LQ	0.670	0.500	<LQ	0.280	2.120	4.800	3.100	7.000	4.400	22.780	0.029	<LQ	0.038	<LQ	<LQ
P15	S2	0.190	0.726	0.150	0.975	0.300	<LQ	0.590	0.230	<LQ	<LQ	5.010	6.470	2.600	5.100	3.400	21.330	0.041	<LQ	0.034	<LQ	0.003
P16	S2	0.050	1.615	0.278	1.343	0.761	<LQ	0.990	1.170	<LQ	0.460	9.890	8.080	1.800	3.300	2.200	22.400	0.037	0.003	0.098	<LQ	0.006
P17	S2	0.190	0.734	0.173	1.245	0.323	<LQ	0.680	0.480	<LQ	<LQ	8.900	7.560	5.900	12.500	5.400	23.440	0.038	<LQ	0.030	<LQ	0.003
PB	-	<LQ	0.450	0.040	0.520	<LQ	<LQ	1.410	0.510	<LQ	<LQ	<LQ	4,84	6.500	11.400	7.900	25.000	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.007
LD		0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	-	-	-	-	-	0.010	0.001	0.010	0.005	0.001
LQ		0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	-	-	-	-	-	0.030	0.003	0.030	0.015	0.003

LD: Limite de Detecção; LQ: Limite de Quantificação

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE
DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 03 de abril de 2022.

Assinatura do/a discente: Enoc Lima do Rego

Programa: Programa de Pós Graduação em Química

Nome completo: Enoc Lima do Rego

Título do Trabalho: Distribuição de poluentes emergentes em amostras de água superficial e sedimento de fundo na bacia hidrográfica do rio de ondas, oeste da bahia, brasil

Nível: () Mestrado (X) Doutorado

Orientador/a: Jurandir Rodrigues de Souza