



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE E
BIOTECNOLOGIA DA REDE BIONORTE**



**AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DE UM PROJETO
AGRÍCOLA NA REGIÃO DE FORMOSO DO ARAGUAIA, NA
QUALIDADE E BIODIVERSIDADE DO RIO FORMOSO.**

PATRICIA MARTINS GUARDA

Palmas, TO

2020

PATRICIA MARTINS GUARDA

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DE UM PROJETO
AGRÍCOLA NA REGIÃO DE FORMOSO DO ARAGUAIA, NA
QUALIDADE E BIODIVERSIDADE DO RIO FORMOSO.**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Tocantins, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biodiversidade e Conservação ou Biotecnologia.

Orientador: Prof Dr. José Expedito C. da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Emerson Adriano Guarda

Palmas, TO

Julho/2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

G914a Guarda, Patricia Martins.

Avaliação do impacto ambiental de um projeto agrícola na região de Formoso do Araguaia, na qualidade e biodiversidade do Rio Formoso. / Patricia Martins Guarda. – Palmas, TO, 2020.

236 f.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Doutorado) em Biodiversidade e Biotecnologia, 2020.

Orientador: José Expedito Cavalcante da Silva

Coorientador: Emerson Adriano Guarda

1. Monitoramento qualidade água, solo e sedimento Rio Formoso. 2. Agrotóxicos Rio Formoso. 3. Metais tóxicos Rio Formoso. 4. Indicadores Biológicos de Qualidade do Rio Formoso. I. Título

CDD 660.6

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

PATRICIA MARTINS GUARDA

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DE UM PROJETO
AGRÍCOLA NA REGIÃO DE FORMOSO DO ARAGUAIA, NA
QUALIDADE E BIODIVERSIDADE DO RIO FORMOSO.**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Tocantins, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biodiversidade e Conservação ou Biotecnologia.

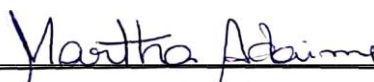
Aprovada em 31 / 07 / 2020

Banca Examinadora



Prof. Expedito Cavalcante
Prof. Associado
UFMT
Univ. Federal do Tocantins

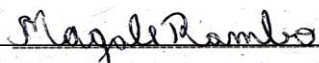
Prof Dr José Expedito Cavalcante da Silva
Universidade Federal do Tocantins



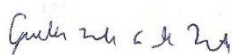
Prof^a Dra Martha Bohrer Adaime
Universidade Federal de Santa Maria



Prof^a Dra Kellen Lagares Ferreira Silva
Universidade Federal do Tocantins



Prof^a Dra Magale Karine Diel Rambo
Universidade Federal do Tocantins



Prof Dr Guilherme Nobre do Nascimento
Universidade Federal do Tocantins

Dedico este trabalho ao meu pai Altino Nunes Martins, "In Memoriam", pois sem ele este trabalho e muitos dos meus sonhos não se realizariam.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço à Deus e a Nossa Senhora Medianeira que são meu colo e amparo em toda minha caminhada.

Agradeço à minha mãe Verônica e meus filhos Mateus e Rafaela por me apoiarem, me amarem e manterem a paciência comigo durante esse percurso, o que sei que foi difícil, confesso.

Agradeço aos meu sogro Nelson e sogra Lorci por terem cuidado e carinho comigo e minhas amostras, enquanto corria em Santa Maria fazendo minhas análises.

À família Lapeq que é imensa e sem a qual eu com certeza, não chegaria ao término deste trabalho meu muito obrigado. À vocês (Larissa, Fabrício, Mayana, Álvaro, Antonina, Raquel, Felipe, Fábio, Danilo, Alberico, José Pedro, Clara) agradeço por cada preparo de material, coleta da amostra, preparo de soluções, cada análise e muito trabalho. Sem a dedicação tudo isso seria bem mais difícil e meu trabalho menos alegre.

Obrigado ao Larp (UFSM) e ao Lachem (UFSM), que possibilitaram que eu conseguisse realizar as análises de agrotóxicos e preparo de amostras para análises de metais, foram momentos de muito aprendizado.

Agradeço as minhas eternas professoras, Martha Adaime, Marta Tocchetto, Nádia Schneider pela inspiração e por serem as primeiras a acreditarem no meu potencial profissional e que este doutorado ainda era possível. Obrigado por terem estado ao meu lado durante toda a minha jornada profissional e pela amizade.

Aos professores José Expedito Cavalcante da Silva, Martha Adaime, Kellen Lagares Ferreira Silva, Magale Karine Diel Rambo, Guilherme Nobre do Nascimento, Jôenes Mucci Peluzio, Emerson Adriano Guarda e Waldesse Piragé de Oliveira Junior, obrigado pelas contribuições dadas a este trabalho.

Por último, agradeço ao meu marido Emerson, pelo apoio, amizade, amor e muita tolerância ao longo desta caminhada.

“Concedei-nos Senhor, serenidade necessária, para aceitar as coisas que não podemos modificar, coragem para modificar aquelas que podemos e sabedoria para distinguirmos umas das outras.” Reinhold Niebuhr

GUARDA, Patrícia Martins, **Avaliação do impacto ambiental de um projeto agrícola na região de Formoso do Araguaia, na qualidade e biodiversidade do rio Formoso**. 2020. 236f. Tese (Pós Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede Bionorte) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2020.

RESUMO

O Tocantins encontra-se localizado em uma fronteira agrícola, uma área de conversão de habitats naturais para a agricultura, o que torna essa região suscetível aos impactos ambientais, o que pode afetar a enorme biodiversidade característica da região. Essas fronteiras estão concentradas hoje em ambientes que começam a sofrer o efeito do manejo da terra e seus malefícios, como o uso de agrotóxicos e fertilizantes. Neste trabalho foram investigados contaminantes químicos (agrotóxicos, metais), bioindicadores e parâmetros físico químicos, em água, solo e sedimento do Rio Formoso, no Estado do Tocantins, na região de influência do projeto agrícola Rio Formoso. Foram feitas quatro coletas trimestrais (2018 a 2019), contemplando os períodos secos e chuvosos da região. Amostrou-se 1 ponto no rio, antes deste passar pelo projeto agrícola (P1) a 25km antes do início da região do projeto, 5 pontos ao longo do projeto (P2 a P6) e um ponto após o rio passar a margem do projeto (P7), perfazendo 45 km do P2 ao P7. Os agrotóxicos quantificados e/ou detectados estavam presentes, em sua maioria, nas amostras de água (21 princípios ativos), e alguns no solo (4 princípios ativos). No sedimento não foram detectados agrotóxicos. Verificou-se que os períodos mais secos são os mais críticos, ocorre menor diluição e com isso maior concentração das substâncias. Entretanto, em concentrações baixas na água, as substâncias encontradas podem ser capazes de causar efeitos deletérios em algumas espécies devido a sua alta toxicidade, já que os efeitos de um agrotóxico, podem ser potencializados na presença de outros (sinergia), ou causar efeitos cumulativos. Embora as águas do Rio Formoso já estivessem contaminadas mesmo antes de passarem as margens do Projeto Rio Formoso (P1), principalmente com atrazina e clomazone, esta contaminação se agrava com o surgimento de outras substâncias as margens do projeto, como ametrina, carbendanzim, fluazafope, imazetapir, metilsulfuron, simazina, tebuconazol e triciclazol, que foram encontrados nas águas do Rio Formoso, apenas entre os pontos P2 a P7, (pontos as margens do projeto agrícola). Este comportamento é um indicativo de que a contaminação por essas substâncias, nesse compartimento ambiental, se dá pelas atividades agrícolas locais, estando também o solo nos pontos P4 e P5 contaminados. A análise dos parâmetros físico-químicos na água, indicou altos teores de fósforo total e baixos teores de oxigênio dissolvido, embora o Índice de Qualidade de Água mostrasse qualidade boa da água

no período monitorado. As quantidades de metais estavam abaixo dos valores da legislação. Por não haver valores de *backgrounds* da região, para metais, não se pode atribuir sua presença ao projeto. A análise estatística multivariada e componentes principais, indicaram que o comportamento do rio difere no período seco e chuvoso, indicando necessidade de monitoramento nesses dois períodos distintos. O Índice Biótico de Família indicou contaminação orgânica nas águas do Rio Formoso, o que foi comprovada com as análises de agrotóxico, assim como revelou uma melhor qualidade biológica de organismos bentônicos no P1. Pode-se, com isso, concluir que existe um real impacto das atividades agrícolas deste projeto, na qualidade dos ambientes aquáticos do Rio Formoso.

PALAVRAS CHAVES: monitoramento, água, solo, sedimento, Tocantins, agrotóxico

GUARDA, Patrícia Martins, **Evaluation of the environmental impact of an agricultural project in the region of Formoso do Araguaia, on the quality and biodiversity of the Formoso River.** 2020. 236f. Thesis (Post Graduation in Biodiversity and Biotechnology at Rede Bionorte) - Federal University of Tocantins, Palmas, 2020.

ABSTRACT

Tocantins is located on an agricultural border, an area that converts natural habitats to agriculture, which makes this region susceptible to environmental impacts, which can affect the enormous biodiversity that is characteristic of the region. These frontiers are concentrated today in environments that are beginning to suffer the effect of land management and its harms, such as the use of pesticides and fertilizers. In this work, chemical contaminants (pesticides, metals), bioindicators and physical chemical parameters were investigated in water, soil and sediment of the Rio Formoso, in the State of Tocantins, in the region of influence of the Rio Formoso agricultural project. Four quarterly collections were made (2018 to 2019), covering the dry and rainy periods in the region. One point was sampled on the river, before it passed through the agricultural project (P1) 25 km before the start of the project region, 5 points along the project (P2 to P6) and one point after the river passed the project's margin (P7), making 45 km from P2 to P7. The quantified and / or detected pesticides were mostly present in the water samples (21 active ingredients), and some in the soil (4 active ingredients). No pesticides were detected in the sediment. It was found that the driest periods are the most critical, there is less dilution and therefore a higher concentration of substances. However, at low concentrations in water, the substances found may be able to cause harmful effects in some species due to their high toxicity, since the effects of a pesticide, can be enhanced in the presence of others (synergy), or cause cumulative effects. . Although the waters of the Rio Formoso were already contaminated even before passing the margins of the Rio Formoso Project (P1), mainly with atrazine and clomazone, this contamination is aggravated by the appearance of other substances on the margins of the project, such as ametrine, carbendanzim, fluazafope , imazetapyr, methylsulfuron, simazine, tebuconazole and tricyclazole, which were found in the waters of the Rio Formoso, only between points P2 to P7, (points on the margins of the agricultural project). This behavior is an indication that the contamination by these substances, in this environmental compartment, is due to local agricultural activities, and the soil is also contaminated at points P4 and P5. The analysis of the physical-chemical parameters in the water, indicated high levels of total phosphorus and low levels of dissolved oxygen, although the Water Quality Index showed good water quality in the monitored period. The amounts of metals were below the

values of the legislation. Because there are no values of backgrounds in the region, for metals, its presence cannot be attributed to the project. Multivariate statistical analysis and main components indicated that the river's behavior differs in the dry and rainy period, indicating the need for monitoring in these two distinct periods. The Family Biotic Index indicated organic contamination in the waters of the Rio Formoso, which was confirmed by the analysis of pesticides, as well as showing a better biological quality of benthic organisms in P1. With this, it can be concluded that there is a real impact of the agricultural activities of this project, in the quality of the aquatic environments of the Rio Formoso.

KEY WORDS: monitoring, water, soil, sediment, Tocantins, pesticides

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO -----	14
INTRODUÇÃO -----	16
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	18
1-Agrotóxicos-----	18
1.1-Expansão da agricultura no Cerrado -----	18
1.2-Agricultura e uso de agrotóxicos -----	22
1.3- Comportamento ambiental dos agrotóxicos-----	26
1.4- Propriedades físico químicas importantes para o estudo dos agrotóxicos no ambiente--	29
1.5- Potencial de contaminação dos corpos hídricos por agrotóxicos-----	32
1.6- Avaliação de risco ecológico de um agrotóxico e ecotoxicologia nos ambientes aquáticos- -----	34
1.7- Limites de tolerância dos agrotóxicos-----	37
2- Metais-----	38
2.1- Uso de fertilizantes na agricultura-----	38
2.2- Toxicidade dos metais pesados -----	40
2.3- Presença de metais pesados em fertilizante -----	41
2.4- Contaminação por metais pesados nos compartimentos ambientais e impactos ao meio ambiente-----	42
3- Qualidade de águas-----	47
3.1- Demanda hídrica e agricultura no Tocantins-----	47
3.2- Poluição Hídrica e agricultura-----	51
3.3- Qualidade de água e monitoramento-----	53
3.4- Indicadores de qualidade de água-----	54
3.4.1- Indicadores físico químicos de qualidade de água-----	54
3.4.2- Indicadores biológicos de qualidade de água-----	55
3.4.3- Índices de qualidade de água -----	56
RESULTADOS -----	58
Capítulo 1- Análise de triazinas, triazóis e benzimidazóis usados como pesticidas em diferentes compartimentos ambientais do rio Formoso e sua influência na biodiversidade no Tocantins	58

Capítulo 2- Determinação de carbamatos e tiocarbamatos na água, solo e sedimentos do rio Formoso, TO-Brasil -----	85
Capítulo 3- Avaliação do risco e comportamento ambiental dos pesticidas em compartimentos ambientais do rio Formoso, Formoso do Araguaia, Tocantins – Brasil -----	97
Capítulo 4- Resíduos pesticidas no rio Formoso: Uma ameaça à biodiversidade no Cerrado Tocantinense, TO- Brasil -----	132
Capítulo 5- Monitorando a qualidade da água do rio Formoso, Tocantins, Brasil-----	158
Capítulo 6- Monitoramento e avaliação da qualidade hídrica do rio Formoso, usando Índice de qualidade de água e Índices de macroinvertebrados-----	161
Capítulo 7- Concentrações de metais tóxicos em água, solo e sedimento do rio Formoso, TO	182
CONCLUSÃO-----	208
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	212
APÊNDICE A-----	231
APÊNDICE B -----	233
APÊNDICE C-----	234
APÊNDICE D -----	235
APÊNDICE E -----	236

APRESENTAÇÃO

Tendo em vista o crescimento da agricultura no Projeto Agrícola Rio Formoso e da utilização de insumos agrícolas, a importância Rio Formoso para o estado do Tocantins, a possibilidade de existir contaminação nos diferentes compartimentos ambientais deste rio, proveniente de atividades do projeto agrícola, que podem vir afetar a biodiversidade do meio e a falta de estudos nessas regiões que mensurem contaminação ambiental e risco ecológico o estudo apresentados a seguir teve como objetivo, identificar níveis de contaminantes ambientais (agrotóxicos, metais, e parâmetros físico químicos) e bioindicadores, na água, solo e sedimento do Rio Formoso, na região do Projeto Agrícola Rio Formoso e relacionar esta contaminação com uma possível influência na biodiversidade do rio.

Esta tese foi formatada segundo as normas do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia – Rede Bionorte (PPG-BIONORTE). Ela engloba resultados publicados e não publicados e está estruturada da seguinte forma:

- Revisão Bibliográfica
- Resultados e discussão, divididos em sete capítulos, onde cada capítulo tem o

formato de um artigo.

Capítulo 1 (Artigo 1) - ANÁLISE DE TRIAZINAS, TRIAZÓIS E BENZIMIDAZÓIS USADOS COMO PESTICIDAS EM DIFERENTES COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS DO RIO FORMOSO E SUA INFLUÊNCIA NA BIODIVERSIDADE NO TOCANTINS publicado GUARDA, P. M.; GUALBERTO, L. S.; MENDES, D. B.; GUARDA, E. A.; DA SILVA J. E. C. Analysis of triazines, triazoles, and benzimidazoles used as pesticides in different environmental compartments of the Formoso River and their influence on biodiversity in Tocantins, **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, on line 25/06/2020 <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1784667>.

Capítulo 2 (Artigo 2) - DETERMINAÇÃO DE CARBAMATOS E TIOCARBAMATOS NA ÁGUA, SOLO E SEDIMENTOS DO RIO FORMOSO, TOBRASIL publicado GUARDA, P. M.; PONTES, A. M. S.; DOMICIANO, R. S.; GUALBERTO, L. S.; MENDES, D. B.; GUARDA, E. A.; DA SILVA J. E. C. Determination of Carbamates and Thiocarbamates in Water, Soil and Sediment of the Formoso River, TO, Brazil. **Chem. Biodiversity**, v. 17, 2020, e1900717 <https://doi.org/10.1002/cbdv.201900717>

Capítulo 3 (Artigo 3) - AVALIAÇÃO DO RISCO E COMPORTAMENTO AMBIENTAL DOS PESTICIDAS EM COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS DO RIO

FORMOSO, FORMOSO DO ARAGUAIA, TOCANTINS – BRASIL submetido à revista Archives of Environmental Contamination and Toxicology (1432-0703)

Capítulo 4 (Artigo 4) - RESÍDUOS PESTICIDAS NO RIO FORMOSO: UMA AMEAÇA À BIODIVERSIDADE NO CERRADO TOCANTINENSE, TO- BRASIL submetido à revista Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology (0007-4861)

Capítulo 5 (Artigo 5) - MONITORANDO A QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO FORMOSO, TOCANTINS, BRASIL submetido à revista Environmental Monitoring and Assessment (0167-6369)

Capítulo 6 (Artigo 6) - MONITORAMENTO E AVALIAÇÃO DA QUALIDADE HÍDRICA DO RIO FORMOSO, USANDO ÍNDICE DE QUALIDADE DE ÁGUA E ÍNDICES DE MACROINVERTEBRADOS.

Capítulo 7 (Artigo 7) - CONCENTRAÇÕES DE METAIS TÓXICOS EM ÁGUA, SOLO E SEDIMENTO DO RIO FORMOSO, TO.

- Conclusão, onde serão apresentadas as considerações finais do trabalho, contribuições da tese e perspectivas de trabalhos futuros.
- Apêndices, onde constarão as revistas e os links onde estão disponíveis as regras de formatação dos periódicos onde os artigos foram submetidos ou publicados (Apêndice A) e as referências bibliográficas dos cinco capítulos de livros publicados (Apêndice B), referentes a esta tese, tabela de metodologias e análises e preparos de amostras, para as diferentes análises e matrizes (Apêndices C e D) e fluxograma metodológico de coleta, armazenamento, transporte e análises (Apêndice E).

INTRODUÇÃO

Agrotóxicos e fertilizantes podem contaminar água, solo e diversas matrizes ambientais, causando um enorme risco potencial para o meio ambiente e a população em geral (PALMA *et al.*, 2014; VRYAS, 2018; SILVA *et al.*, 2019), essa contaminação é um dos maiores problemas associados a agricultura (PALMA *et al.*, 2014; DEKNOCK *et al.*, 2019).

O crescente aumento da expansão da fronteira agrícola no Cerrado, com conversão de áreas em pastagens e culturas para exportação, traz um enorme risco a biodiversidade deste bioma (NOOJIPADY *et al.*, 2017), causando a deterioração da qualidade ambiental e da saúde humana (MWEMA *et al.*, 2019).

Essa mudança no uso da terra, com as práticas agrícolas, introduz no meio ambiente um número cada vez maior de substâncias nocivas, que alteram a dinâmica dos compartimentos ambientais (LOEWY *et al.* 2011; VRYAS, 2018; DEKNOCK *et al.*, 2019).

A toxicidade desses contaminantes, devem ser estudada já que os organismos não alvo são os mais atingidos (KARAS *et al.*, 2018; MWEMA *et al.*, 2019; DEKNOCK *et al.*, 2019), acarretando um risco potencial a toda a biodiversidade do Cerrado (GANEM *et al.*, 2013; NOOJIPADY *et al.*, 2017).

A avaliação da dinâmica e risco ecológico de cada substância, é importante para identificação e priorização dos compostos mais relevantes a serem monitorados em um determinado meio, assim como monitoramento de seu uso, manuseio e destino, para uma melhor gestão dos órgãos de controle.

No Tocantins, que tem na maior parte do seu território o bioma Cerrado, equilibrar o desenvolvimento econômico com a conservação ambiental é um desafio difícil de ser alcançado. A Região Hídrica Tocantins – Araguaia, local onde encontra-se o Rio Formoso, é considerada uma importante região de fronteira agrícola.

A Região Hidrográfica do Tocantins-Araguaia possui uma enorme potencialidade para a agricultura irrigada, especialmente com o cultivo de árvores frutíferas, de arroz e outros grãos (milho e soja). A irrigação (principalmente cultivo de arroz por inundação) utiliza 66 % da demanda total de água da região, e se concentra na sub-bacia do Araguaia (SEPLAN, 2016).

A bacia do Rio Formoso abrange parte do território de 21 municípios dos estados do Tocantins e Goiás (ANA, 2018). Nesta bacia a economia concentra-se na agropecuária, com forte inserção da agricultura irrigada, mais precisamente às margens do Rio Formoso, que é cercado por terras agrícolas (MAGALHÃES FILHO *et al.*, 2015, REKOW, 2019).

Considerando o aumento da produção agrícola do Tocantins e o crescimento do uso de agrotóxicos e fertilizantes para esta produção, este trabalho teve como objetivo determinar níveis de contaminantes ambientais (agrotóxicos, metais, bioindicadores e parâmetros físico químicos) em água, solo e sedimento do Rio Formoso e relacionar a ocorrência destes com as práticas agrícolas no Projeto Rio Formoso, assim como avaliar o impacto dessa contaminação na qualidade dos diferentes compartimentos ambientais deste rio.

Pouco são os estudos nessa região que mensurem a real quantidade dessas substâncias no meio ambiente e as consequências do seu uso. Com a análise dessas substâncias, foi possível fornecer um diagnóstico da situação nos diferentes compartimentos ambientais do Rio Formoso, na região em que o rio passa a margem do Projeto Agrícola Rio Formoso.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Agrotóxicos

1.1. Expansão da agricultura no Cerrado

A maior biodiversidade do planeta encontra-se no Brasil em seis diferentes biomas: Amazônia, Cerrado, Mata Atlântica, Caatinga, Pantanal e Pampa, como mostra a Figura 1 (SILVA, 2012, MAGALHÃES, 2018). Cada bioma apresenta características físicas, químicas e biológicas diferentes em virtude do solo, do clima, da vegetação, dos animais e dos micro-organismos presentes. A perda da biodiversidade é uma das maiores ameaças ao ecossistema mundial, pois pode alterar o funcionamento de processos biológicos, a sustentabilidade ambiental e, inclusive, a produtividade agrícola (MONTEIRO, 2007).

Nesse contexto, a conservação desses biomas no Brasil vem sendo motivo de preocupação da sociedade, das organizações não governamentais e dos governos nacional e internacional (ABUJAILE *et al.*, 2011).

Figura 1- Mapa do território brasileiro apresentando os principais biomas.



Fonte: MAGALHÃES, 2018.

O Cerrado com extensão territorial de 2.039.386 km² ou 24.% do território nacional, com área em onze, dos vinte e seis estados brasileiros (KHAN *et al.*, 2005), estando localizado predominantemente na região central do país (Figura 1) (GANEM *et al.*, 2008, GANEM *et al.*, 2013). Devido a sua diversidade biológica, é reconhecida como a savana mais rica do mundo. Encontrando-se, neste espaço, as nascentes das maiores bacias hidrográficas da América do Sul (Amazonas/Tocantins, São Francisco e Prata). Conhecido, também como savana tropical, o Cerrado é o segundo maior bioma brasileiro e da América do Sul, possuindo clima típico de regiões

mais úmidas da savana, com precipitação média anual de 800 a 2000mm, forte seca no inverno do hemisfério sul e temperaturas anuais médias de 18 a 28 °C (COBA, 2012).

Os biomas tropicais como o Cerrado, possui uma grande biodiversidade de espécies endêmicas (MESQUITA, 2011) e representa o habitat de 160.000 espécies de animais, plantas e fungos (COBA, 2012). Assim, a biodiversidade, que é muito afetada pela atividade humana e pela a relação existente entre ela e o funcionamento do ecossistema, tem se tornado foco de estudos nas últimas décadas (ZHANG *et al.*, 2017).

O risco de perda da biodiversidade do Cerrado é sem dúvida consequência da mudança no uso da terra, com o desmatamento, o aumento da produção agrícola, a demanda hídrica, entre outros fatores, sendo esse um problema urgente a ser administrado (REKOW, 2019). Essas atividades alteram as características físicas, químicas e biológicas determinantes das condições do solo (MESQUITA, 2011; HENRIQUE *et al.*, 2019). Além disso, as mudanças que o Cerrado vem sofrendo com o uso da terra, caracterizado pelas conversão de áreas nativas em pastagens e áreas agrícolas, pode estar impactando as comunidade microbianas deste bioma (MESQUITA, 2011). A manutenção dessa biodiversidade depende da relação entre homem e ambiente, pois sabe-se que as interferências antrópicas nos ecossistemas causam modificações inevitáveis ao meio físico e biológico, devido a alteração dos ambientes naturais (MELZ; TIAGO, 2009).

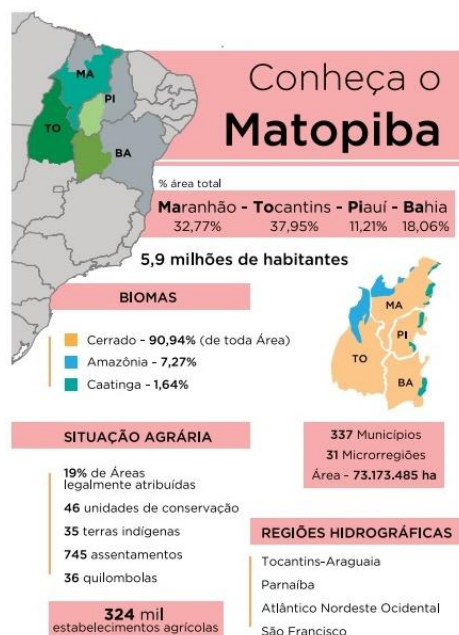
Apenas uma pequena da área do cerrado brasileiro estão protegidos da ocupação humana, que é caracterizada principalmente pela pecuária de corte e cultivo de soja (COBA, 2012). Cerca de 48,2 % deste território encontra-se desmatado, sendo esta taxa de desmatamento, maior que a do bioma Amazônico (GANEN *et al.*, 2013). Quase metade do Cerrado foi convertido em áreas de pastagens (29,5 %) ou áreas agrícolas (11,7 %), tendo que apenas 8,2 % da sua área está sob proteção (NOOJIPADY *et al.*, 2017). Depois da Mata Atlântica, o Cerrado é o bioma mais afetado pela ocupação humana (MAGALHÃES, 2018).

O modelo econômico implementado no cerrado, do século XVI aos dias atuais, foi caracterizado pela mineração e o desmatamento da vegetação nativa para construção da Capital Nacional, estradas e cultivo agrícola, em especial a soja, teve a devastação ambiental como consequência (GANEM *et al.*, 2008).

Em maio de 2016, como meta de expansão agrícola nacional, o governo federal cria por meio do decreto Nº 8.477, de 6 de maio, o Plano de Desenvolvimento Agropecuário do MATOPIBA, região geoeconômica que engloba os estados do Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia. Em sua área de 73 milhões de hectares, 91 % (67 milhões de hectares) pertencem ao bioma cerrado (BRITO, 2017), como pode ser observado na Figura 2. Com a expansão da MATOPIBA tem

diminuído a área nativa desse bioma, devido ao aumento na conversão de áreas naturais em agrícolas (SILVA, 2012, NOOJIPADY *et al.*, 2017).

Figura 2- Identificação e características da região do MATOPIBA.

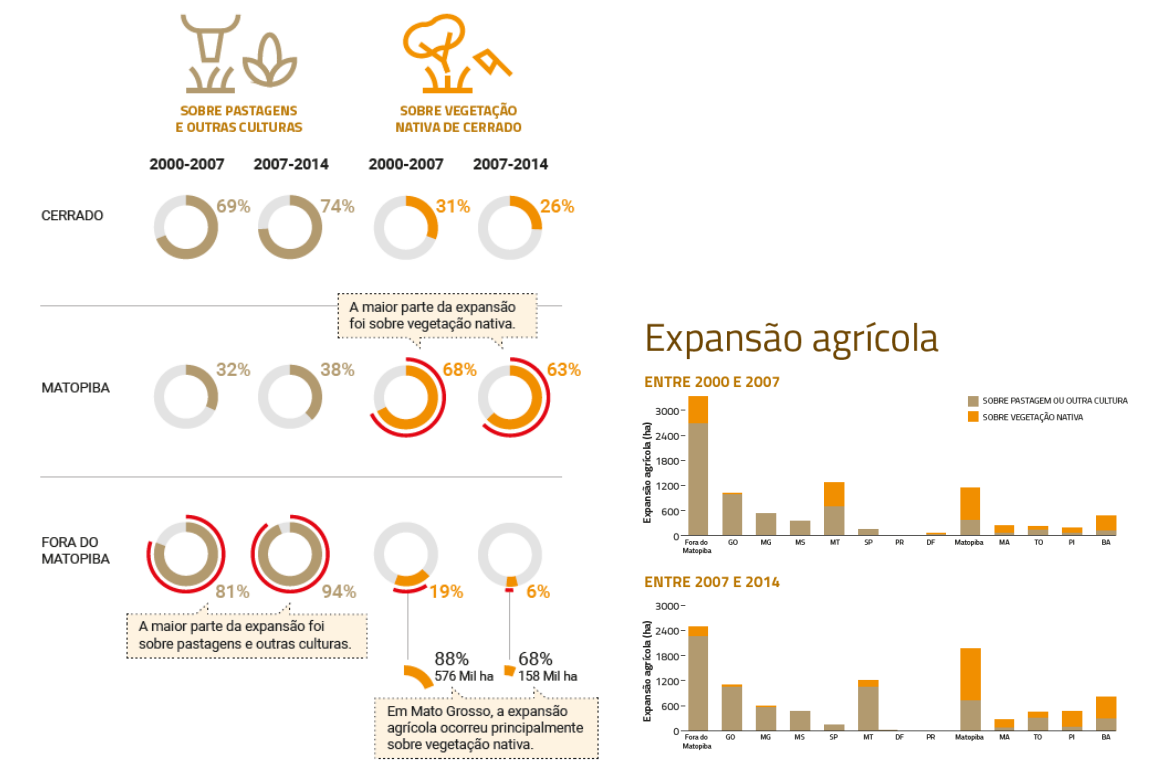


Fonte: Brito (2017).

Nesta região se cultiva principalmente produtos de grande culturas como soja, milho e algodão, para exportação (NOOJIPADY *et al.*, 2017). Entre anos de 2000 a 2014 houve um aumento de 253 % de área plantada somente de soja, que representa 90 % da agricultura do bioma. No Cerrado encontra-se mais da metade de soja plantada em todo do país. O que é expantoso é que a maior parte desta plantação está em áreas de vegetação nativa, o que mostra a enorme expansão da agricultura neste bioma, pois é nele que se encontra o maior estoque de terras aptas para a agricultura hoje (FILHO; COSTA, 2016).

A expansão da fronteira agrícola ocorre de forma rápida e descontrolada (Figura 3). Segundo Ganem *et al.* (2008), a soja foi o vetor da modernização agrícola do Cerrado a partir de 1970 e promoveu a expulsão de comunidades locais e o extenso desmatamento. Esses autores acrescentam que a cultura da soja foi introduzida em Goiás na década de 1950, mas experimentou crescimento explosivo a partir de 1980 com introdução de programas governamentais de ocupação do cerrado. É importante salientar que fronteiras agrícolas são zonas de transição entre ambientes naturais e áreas usadas para agricultura e/ou pecuária. Antes da ação antrópica haviam nessas áreas florestas naturais (SCHIESARI *et al.*, 2013), mas agora foram substituídas pelo agronegócio.

Figura 3- Expansão agrícola na região do MATOPIBA.



Fonte: Filho e Costa (2016).

Na última década do século XX, metade da expansão agrícola no Cerrado se deu sobre áreas de pastagem, exceção feita à região do MATOPIBA que teve uma maior expansão sobre áreas de vegetação nativa (FILHO; COSTA, 2016). Além disso, a medida que a fronteira agrícola se expande ocorre mudança no uso do solo e esta afeta o equilíbrio que antes ali existia. De acordo com Ganem *et al.* (2008), a ocupação humana do Cerrado segue os mesmos princípios e objetivos que nortearam os ciclos da história econômica do país com a devastação ambiental de extensas porções do nosso território, sobretudo da Mata Atlântica.

O Tocantins, que tem na maior parte do seu território o domínio Cerrado, encontra-se localizado em uma região de conversão de habitats naturais. Estas áreas ecotonais possuem enorme biodiversidade. As espécies que habitam o Cerrado começam a sofrer o efeito do manejo da terra e seus malefícios, como o uso de agrotóxicos e fertilizantes. Por isso, merecem uma maior atenção por parte de ações e regulamentações para o controle do uso dessas substâncias (VRYZAS, 2018, SOARES *et al.*, 2013) (CARVALHO *et al.*, 2018, GANEM *et al.*, 2017; NOOJIPADY *et al.*, 2017)

O setor agrícola é responsável por 18 % do Produto Interno Bruto do Tocantins (CARVALHO *et al.*, 2018) e com isso, uma série de preocupações surgem com o crescente desenvolvimento da região, principalmente no que se refere à perda e a resiliência da

biodiversidade (ZILLI *et al.*, 2007). Henrique *et al.* (2019) mencionaram os impactos nos microorganismos solo da região MATOPIBA, citam que alguns deles apresentam resiliência, mas ela depende da manutenção de fragmentos de mata nativa dentro das fazendas de soja. Segundo Ganem *et al.* (2008), os modelos produtivistas no Cerrado devem abrir espaço para alternativas agrícolas que visem a conservação e o aproveitamento sustentável dos recursos naturais.

Com a expansão agrícola, temos o aumento do consumo de agrotóxicos, os quais constituem insumos de fundamental importância no manejo de pragas, plantas daninhas e agentes causadores de doenças, todavia, o uso inadequado desses produtos pode provocar efeitos indesejáveis nos mais diferentes compartimentos ambientais (ADAPEC, 2008).

Equilibrar o desenvolvimento econômico com a conservação ambiental é um desafio difícil de ser alcançado no em qualquer região, inclusive no Cerrado (REKOW, 2019).

1.2-Agricultura e uso de agrotóxicos

A agricultura brasileira tem apresentado um crescimento significativo nos últimos anos. O Brasil se destaca como um dos maiores exportadores de produtos agrícolas, em culturas como soja, cana-de-açúcar, café, algodão, milho, feijão e trigo. A grande extensão territorial do país, clima tropical, condições adequadas de solos e disponibilidade de água, permite que o Brasil tenha safras durante o ano todo (SANTOS, 2010).

Dos 10 primeiros produtos exportados pelo Brasil em 2014, 7 são produtos agropecuários e a soja ocupa o primeiro lugar em volume de exportação. O Brasil é hoje o principal exportador mundial de açúcar e o segundo de álcool. Ocupa o primeiro lugar em exportação mundial de soja, segundo de milho, sendo essas exportações principalmente para a China (BOMBARDI, 2017). A produção de soja passou em 2002 de 18 milhões de hectares para 33 milhões de hectares em 2015/2016, representando um aumento de 79 % em 13 anos, e para a cana de açúcar o aumento foi de 84 % de 2005/2006 a 2015/2016, passando de 5,8 milhões de hectares para 8,6 milhões de hectares de produção (BOMBARDI, 2017).

Embora as condições climáticas do país favoreçam a agricultura, essas mesmas condições levam ao aumento, concentração e surgimento de fatores biológicos nocivos, como uma maior incidência e diversidade de pragas tais como insetos, ácaros, doenças e plantas invasoras. Desta forma é necessária a adoção de medidas de combate e controle de pragas, a fim de se evitar prejuízos financeiros com a perda de produtividade. A principal ferramenta que o agricultor costuma utilizar para combater tal problema, é fazer uso de agrotóxicos, os quais exigem o uso de tecnologias adequadas quanto ao manejo, uso e aplicação (SANTOS, 2010).

Normalmente, os benefícios obtidos pelo emprego de agrotóxicos são medidos apenas pelo retorno direto do rendimento das culturas, sem considerar os efeitos colaterais dessa utilização. (CARNEIRO *et al.*, 2015).

Agrotóxicos e afins, são produtos e componentes de diferentes processos, e de uso na produção, armazenamento e beneficiamento na agricultura, pastagem, proteção de florestas e outros ambientes, para preservá-los da ação danosa de seres nocivos e, ainda, são substâncias e produtos usados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento (BRASIL, 1989).

O Brasil ocupa lugar de destaque no *ranking* do uso de agrotóxicos, segundo o IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBAMA, 2013). Dados divulgados em 2012 indicam que em 10 anos, enquanto o de uso dessas substâncias no mundo cresceu 93 %, o mercado nacional teve um crescimento de 190 % (CARNEIRO *et al.*, 2015). No ano de 2009 o Brasil alcançou o topo desta lista, mesmo não sendo o principal produtor agrícola mundial (BOMBARDI *et al.*, 2011).

É importante salientar que não existe correlação entre o consumo maior de agrotóxico e o aumento na produção. A expansão da área plantada também não é sinônimo de maior produtividade. Enquanto o aumento da venda dessas substâncias foi de 288 % em dólares (US\$) e de 162 % em toneladas entre o período de 2002 e 2012, a produção de soja cresceu 100 %, a de milho 120 %, de cana de açúcar 121 % e de algodão em 147 %, em toneladas (CARNEIRO *et al.* 2015).

Em 2015, 52 % dos agrotóxicos vendidos foram para o cultivo de soja, 10 % para o cultivo de milho e 10 % para o cultivo de cana de açúcar. Com mais de 30 milhões de hectares de soja plantados, esta cultura é responsável sozinha por mais da metade do consumo de agrotóxicos no Brasil. Ao somarmos as quantidades de agrotóxicos vendidos para essas três culturas acima citadas, estas totalizam 72 % dos agrotóxicos comercializados no país (BOMBARDI, 2017).

A importação dos princípios ativos dos agrotóxicos no Brasil se dá de forma desenfreada. Em 2008 a importação cresceu 400 %, já a taxa de crescimento de produtos já formulados 700 %, sendo que 90 % destes vem especialmente da China (CARNEIRO *et al.*, 2015). Em 2013 o setor movimentou US\$ 11,454 bilhões, aumento de 18 % em relação a 2012. Esse aumento de consumo se revela desproporcional ao aumento na produção das principais *commodities* produzidas no Brasil (soja, cana, milho e algodão).

O consumo médio de agrotóxico por área plantada em 2002 foi de 10,5 litros por hectare, chegando em 2011 ao número de 12 litros por hectare. A cultura de soja utiliza, em média,

12 litros por hectare plantado, enquanto o milho utiliza cerca de 10 litros por hectare (CARNEIRO *et al.*, 2015). Segundo Pignati *et al.*, (2017) em 2015 no Brasil se usou em média para a produção de soja 17,7 L de agrotóxico por hectare plantado e para o arroz 10 L.

O problema não está apenas no fato de que 20 % de todo agrotóxico produzido mundialmente ser consumido no Brasil, está na forma como ele vem sendo utilizado. O tipo de agrotóxico utilizado, o quanto que está sendo usado e a forma em que são aplicados, trazem uma série de preocupações. Cerca de 23 % dos agrotóxicos que são utilizados no cultivo da soja no Brasil são proibidos na União Europeia. A quantidade, em volume, utilizada no Brasil, difere em muito da utilizada na União Europeia. Para termos uma ideia dessa discrepância, por exemplo, na Bélgica a média de consumo de agrotóxicos está em 0,2Kg por hectare. Já no Brasil, essa quantidade varia muito de acordo com tipo de cultura e o local em que é aplicado, mas é sempre muito superior. O consumo médio de Glifosato, agrotóxico mais utilizado no país, por exemplo, pode variar de 5-9 kg por hectare em SP, BA, MG, MS até 9-19kg por hectare no MT, GO, PA e RS (BOMBARDI, 2017).

Conforme dados de 2013, o estado do Mato Grosso ocupa a primeira posição na lista dos estados brasileiros no consumo de agrotóxico, seguido por São Paulo, Paraná, Rio Grande do Sul e Goiás. Já se avaliarmos por regiões do país, o maior consumo de agrotóxico está na região Centro Oeste seguida da Região Sul (IBAMA, 2013). As regiões com maior intensidade de monocultura seguem como os maiores consumidores (CARNEIRO *et al.*, 2015).

Dados de 2011, no Brasil, mostram que em lavouras de soja, milho, cana, algodão, café, cítricos, frutas e eucaliptos foram utilizados em média 12 litros/hectare, dando uma exposição média ambiental/ocupacional/alimentar de 4,5 litros de agrotóxicos por habitante (CARNEIRO *et al.*, 2015).

Na média brasileira, foram comercializados 6,9 quilos por hectare plantado em 2012, alta de 11 % frente ao ano anterior. Ademais, os indicadores mostram que os produtos classificados como perigosos são os mais vendidos no país (64,1 %) e os classificados como muito perigosos ocupam a segunda posição como mais consumidos (27,7 %) (CARNEIRO *et al.*, 2015).

O consumo de agrotóxico na região Norte gira em torno de 28.271 toneladas por ano, dando uma média de 2,41 kg de agrotóxico utilizado por hectare plantado. Temos nesta região 70.160 estabelecimentos que utilizam essas substâncias, isso equivale a 14,75 % dos estabelecimentos em relação ao total de estabelecimentos dessa região (BOMBARDI, 2017).

O Tocantins se destaca como o maior produtor de grãos da região Norte do Brasil, sobretudo de soja, arroz, milho e feijão. Também está em crescimento no estado o cultivo de frutas

tropicais, em especial a melancia, o abacaxi, a banana e o caju. Possui 50,25 % do seu território com potencial agrícola (GOVERNO DO ESTADO DO TOCANTINS, 2015). No ano de 2014, foi responsável por 53 % de toda produção de grãos da região Norte, e a soja representa a cultura de maior importância (CONAB, 2018).

Segundo o SIDRA (2018), no censo agropecuário de 2016, a área plantada foi de 1.227.972 hectares com lavouras temporárias, sendo a área colhida de 1.195.553 hectares. Dados da SEAGRO (2018) indicam que a safra 2016/2017, 1,3 milhões de hectares foram plantados, representando um aumento de 12,1 % em relação à safra 2015/2016, tendo em 2014/2015 uma produção recorde de 4,2 milhões de toneladas de grãos.

A produção agrícola e a área plantada em hectare no estado do Tocantins em 2016, segundo IBGE (2016), para as culturas de soja, arroz, milho e cana de açúcar podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1- Produção agrícola e área plantada no Estado do Tocantins para culturas de soja, arroz, milho e cana de açúcar.

Cultura	Produção agrícola em toneladas	Área plantada por hectare
Soja	1.922.508	845.745
Arroz	529.175	110.970
Milho	531.685	37.875
Cana de Açúcar	2.974.039	161.250

Fonte: IBGE, 2016.

No Tocantins, a relação entre o número de estabelecimentos que utilizam agrotóxicos em relação ao total de estabelecimentos do estado está entre 9,16- 16,93 %, sendo as cidades que se destacam nessa relação são Rio dos Bois, Augustinópolis, Carrasco Bonito, Sitio Novo do Tocantins e Santa Tereza do Tocantins (BOMBARDI, 2017).

Embora estas se destaquem, o Fórum Tocantinense de Combate aos Impactos dos Agrotóxicos, apresentou em 2017, cinco municípios que merecem atenção no quesito consumo de agrotóxicos, devido a sua grande produção agrícola de monoculturas, sendo eles Campos Lindos, Lagoa da Confusão, Formoso do Araguaia, Porto Nacional e Pedro Afonso (MPTO, 2017). Esses municípios são de grande importância agrícola para o estado, pois juntos são responsáveis por 58,77 % da área de arroz plantada em hectares, 21,52 % da soja, 78 % da cana de açúcar e 28,58 % do milho.

Em 2017, no estado do Tocantins, observou-se uma queda na produção e arroz, porém houve neste período um aumento na área plantada de 2017 para 2018 de 0,71% em hectare de área plantada.

Para a cultura de soja, no mesmo período, de 2017 a 2018, houve, além de um aumento na produção no estado do Tocantins, um aumento de área plantada. O mesmo comportamento de aumento (11,6 %) de produção desta cultura foi observado no município de Formoso do Araguaia, onde se localiza a área de estudo. No Tocantins a área de plantio de soja foi de 842.160 hectares (2017) para 917.608 (2018) e no município de Formoso do Araguaia foi de 18.826 hectares (2017) para 19.329 (2018) (IBGE, 2020).

Fazendo-se uma relação entre a produção de algumas culturas em alguns municípios do estado, com o consumo de agrotóxicos em litros nessas culturas no Brasil, apresentado por Pignati *et al.* (2015), como sendo: 17,7 litros por hectare plantado para soja, 10 para arroz, 4,8 para cana de açúcar e 7,4 para milho, temos que a estimativa de taxa de utilização de agrotóxicos é alta.

A realidade de consumo de agrotóxico no Tocantins não difere muito de outros estados com alta produção agrícola, sendo considerada alta. A relação de consumo no estado em Kg por hectare está entre 3,91 e 7,54, são 9.715 toneladas de agrotóxicos consumidos, sendo o Tocantins, o estado da região Norte do país que mais consome este tipo de substâncias. No estado onde mais se consome este tipo de substância, o Mato Grosso, se estima que este valor seja superior a 19 mil toneladas por ano (BOMBARDI, 2017).

Sendo assim, as perspectivas futuras de contaminação, com o aumento no uso de agrotóxicos é preocupante, pois o aumento da área plantada, com aumento de produção e intensificação de uso dessas substâncias seja em intensidade ou frequência, podendo gerar um número maior de resíduos nos diferentes compartimentos ambientais.

A contaminação ambiental por agrotóxicos, é sem dúvida um dos maiores problemas associados as práticas agrícolas (VRYZAS, 2018, DEKNOCK *et al.*, 2019), já que o aumento da agricultura e pecuária tem se sustentado pelo uso de agrotóxicos para garantir a boa produtividade, o que suscita preocupações quanto à deterioração do ambiente e qualidade do bioma.

1.3- Comportamento ambiental dos agrotóxicos

Agrotóxicos podem contaminar água, solo, sedimento e diversas matrizes ambientais, causando um enorme risco para o meio ambiente e os seres que vivem nele ou dele (PALMA *et al.*, 2014).

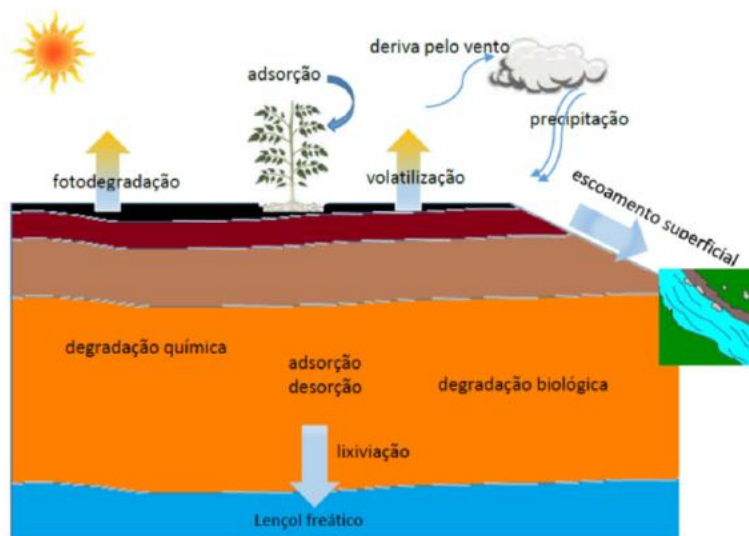
A dinâmica dos agrotóxicos no ambiente é fortemente influenciada por fatores intrínsecos às substâncias, a forma de uso, as características ambientais e as propriedades físico-químicas do princípio ativo, assim como pelas propriedades do solo, condições climáticas e formas de aplicação do produto (LAABS *et al.*, 2002).

Os impactos ambientais sobre o solo, água e sua microbiota causados pelo uso dos agrotóxicos estão relacionados principalmente com o tempo de permanência de seus resíduos nesses compartimentos, acima do necessário para exercer sua ação (RIBEIRO; VIEIRA, 2010).

Agrotóxicos podem contaminar água superficial e subterrânea, solo, sedimento e diversas matrizes ambientais, causando um enorme risco potencial para o meio ambiente e a população em geral (LOEWY *et al.*, 2011; PALMA *et al.*, 2014; PEREIRA *et al.*, 2016; VRYAS, 2018; SILVA *et al.*, 2019).

Uma vez no ambiente, tais substâncias podem ser degradadas ou se movimentarem, por exemplo, no perfil do solo, podendo atingir as águas, de acordo com a influência dos fatores anteriormente mencionados (FERNANDES NETO, 2010). O destino dos agrotóxicos no meio ambiente é governado por diferentes processos e rotas de contaminação nos diferentes compartimentos ambientais, como transformação, retenção e transporte, ou por interações entre esses processos (LOEWY *et al.*, 2011 VIEIRA, 2012; VRYZAS, 2018), sendo que transporte e degradação são as rotas que mais contribuem para a toxicidade das substâncias (VRYZAS, 2018).

O transporte dessas substâncias pelos compartimentos pode ser por volatilização, deriva, escoamento superficial, lixiviação e/ou drenagem, a degradação pode se dar por fotólise, degradação biótica ou abiótica (VRYZAS, 2018). Este comportamento está ilustrado na Figura 4. Figura 4 - Comportamento ambiental dos agrotóxicos nos diferentes compartimentos ambientais.



Fonte: Rebelo e Caldas (2014).

A interação dos agrotóxicos no solo ocorre por meio de processos de retenção (sorção, absorção e adsorção), de transformação (degradação química e biológica) e de transporte (deriva,

volatilização, lixiviação e carreamento superficial), e por interações entre esses processos (, HÜSKES; LEVSEN, 1997; TOMITA; BEYRUTH, 2002; ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008).

O processo de transformação pode se dar por degradação química, que consiste na degradação das moléculas de agrotóxicos por diferentes mecanismos de quebra, e fatores como luz e pH do solo, que influenciam diretamente nestas transformações. Outro processo é a degradação biológica, que ocorre pelos organismos no ambiente, sendo uma via de remoção de agrotóxico no ambiente.

O processo de retenção dos agrotóxicos no solo ocorre por adsorção e a dessorção destes (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

O processo de transporte pode ser dividido em deriva, volatilização, lixiviação e carreamento superficial. Deriva nada mais é do que o desvio da trajetória que as gotas de agrotóxicos podem sofrer, impedindo que elas atinjam seu alvo durante ou após a aplicação. Essas gotas podem atingir grandes distâncias dependendo da temperatura, vento, tipo de formulação, pressão do equipamento de aplicação, tamanho da gota e do tipo de agrotóxico que está sendo aplicado (VIEIRA, 2012). Já a volatilização, se dá por evaporação rápida dos agrotóxicos. Estes vapores formados podem também, assim como no caso de deriva alcançar locais não alvo. A lixiviação e o escoamento superficial podem ocorrer quando a água da chuva segue dois caminhos diferentes. Quando a água infiltra no solo e percola em profundidade, temos o que chamamos de lixiviação. É desta forma que os agrotóxicos podem atingir as águas subterrâneas. A tendência de um agrotóxico se lixiviar depende da sua capacidade de adsorção ao solo, solubilidade em água e tipo de solo. Esses parâmetros físico químicos, são de extrema importância no estudo da capacidade de contaminação de águas subterrâneas. Algumas condições ambientais como solo poroso, pluviosidade anual maior que 250 mm e aquífero confinado favorecem a percolação (REBELO; CALDAS, 2014). O escoamento ou carreamento superficial é o processo onde a água não se infiltra no solo, ela escorre até os rios durante a chuva, ou logo após elas acabarem, e desta forma atingem as águas superficiais.

Em ambos os casos, tipo de solo, preservação da cobertura vegetal, mata ciliar, manejo agrícola, declividade do relevo e incidência de chuvas interferem no processo (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

A degradação dos agrotóxicos, gera produtos que podem acumular-se no solo, resultando na interferência da biota ou no seu deslocamento para rios contaminando as águas superficiais (CABRERA, 2008).

Fatores como teor orgânico do solo, pH, textura, temperatura do solo, persistência e mobilidade das moléculas são fatores que interferem na dinâmica neste compartimento ambiental. A interação das moléculas com a matéria orgânica do solo interfere na lixiviação, escoamento, absorção, ação e biodisponibilidade do agrotóxico (VRYZAS, 2018).

Segundo Vryzas (2018), algumas condições favorecem a liberação do agrotóxico para água, e quando presente na água, o agrotóxico poderá aderir à matéria em suspensão, depositar no sedimento de fundo ou mesmo ser absorvido por organismos aquáticos (FERNANDES NETO, 2010). A água, ainda é o principal destino dessas substâncias, o que acaba afetando todos os ecossistemas e populações que utilizam este recurso hídrico.

A tendência da lixiviação, do solo para águas subterrâneas, depende do teor de umidade do solo, radiação UV, profundidade, estação climática, estrutura microbiana do solo, porosidade, temperatura do ar, entre outros diversos fatores, demonstrando com isso como é complexa esta distribuição ambiental (VRYZAS, 2018).

Os sedimentos também possuem um papel importante neste destino dos agrotóxicos, sendo a concentração destes contaminantes no sedimento geralmente menor que na água. Existem poucos estudos sobre determinação de resíduos de agrotóxicos em água e sedimento. Os agrotóxicos adsorvidos no solo são removidos por partículas suspensas e movem-se para os sedimentos com as chuvas (VRYZAS, 2018).

Todas essas interações apresentadas acima são complexas e complicadas e dependem também das características físico e/ou químicas das moléculas dos princípios ativos e suas formulações (PEREIRA *et al.*, 2016).

1.4- Propriedades físico químicas importantes para o estudo dos agrotóxicos no ambiente

Várias são as rotas de contaminação por agrotóxicos através da água, solo e sedimento, sendo o transporte e a degradação, as principais (LOEWY *et al.* 2011; VRYZAS, 2018). Essas vias são complexas, e dependentes das condições do ambientais e propriedades físicas e químicas das substâncias responsáveis por essa contaminação. (PEREIRA *et al.*, 2016; MWEMA *et al.*, 2019).

Algumas propriedades físico químicas dos agrotóxicos devem ser consideradas quando se deseja prever o comportamento ambiental dessas substâncias, embora saibamos que outros fatores também influenciem nessa dinâmica como características ambientais e formas de uso (AMARAL, 2011; PEREIRA *et al.*, 2016).

As propriedades de maior interesse no estudo dos agrotóxicos são: Solubilidade em água, Coeficiente de adsorção (K_{oc}), Coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}), Constante de

ionização (K_a e K_b), Constante da Lei de Henry (K_H), Pressão de Vapor (PV) e Tempo de meia vida (DT_{50}) (MILHOME *et al.*, 2009, AMARAL 2011; PEREIRA *et al.*, 2016). Essas propriedades influenciam diretamente nos processos de transformação, remoção e transporte descritos no item anterior, por isso a importância de se conhecer um pouco o que cada uma representa.

A solubilidade em água (S_w) é uma das características mais importantes, pois ela indica, a tendência do composto ser removido do solo. Essa remoção pode se dar por escoamento superficial ou lixiviação. O valor de solubilidade nos mostra a probabilidade de um agrotóxico atingir os corpos d'água (MILHOME *et al.*, 2009; AMARAL 2011; PEREIRA *et al.*, 2016). Ter um valor alto de solubilidade não implica em maior mobilidade no solo, logo o que podemos observar, é que além de ter alta solubilidade, o agrotóxico também necessita ter alta mobilidade o que pode ser obtido com os valores de Coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) (MILHOME *et al.*, 2000; AMARAL, 2011; PEREIRA *et al.*, 2016).

Coeficiente de partição ou distribuição octanol/água (K_{ow}) mede o caráter hidrofóbico/hidrofílico de uma molécula. Permite prever a acumulação dos agrotóxicos em ambientes aquáticos e terrestres. Em ambientes com alto teor de matéria orgânica as interações lipofílicas são favorecidas. Agrotóxicos lipofílicos possuem valor de $\log K_{ow}$ geralmente menor que 4,0 apresentando baixa mobilidade no solo, tendem a se acumular nos materiais lipídicos. Agrotóxicos hidrofílicos, com valores de $\log K_{ow}$ maiores que 1,0 são mais solúveis em, apresentando baixa sorção ao solo/sedimento e baixa bioacumulação em relação a vida aquática (MILHOME *et al.*, 2009; AMARAL, 2011; PEREIRA *et al.*, 2016).

Coeficiente de adsorção a matéria orgânica (K_{oc}), indica a retenção do agrotóxico no solo, este parâmetro é usado para comparar a adsorção relativa do agrotóxico ao solo. Quando esse valor é alto essa adsorção será também, logo geralmente substâncias com alto K_{oc} são pouco solúveis em água, podendo ser transportadas por partículas de sedimento, ao invés da água. Valores de K_{oc} menor que 500 (baixa adsorção) indicam potencial considerável de perdas por lixiviação (AMARAL, 2011; PEREIRA *et al.*, 2016).

A constante de ionização (K_a e K_b), está relacionada com a capacidade do agrotóxico se ionizar, dentro de uma faixa de pH da solução do solo. Isso ocorre já que as diferentes formas do agrotóxico (molecular ou ionizada), apresentam comportamentos diferentes no solo. Em pH de 5 a 8, as moléculas dos agrotóxicos tendem a ficar carregadas negativamente e compostos aniônicos tendem a se lixiviar com mais facilidade que os catiônicos. Logo, quando o pH do meio é igual ao valor de pK_a da espécie, observa-se uma ionização de 50 %. Quando temos pH maior que o valor de pK_a , predomina a fração aniônica e para pH menor que o pK_a predomina a fração neutra

(AMARAL, 2011; PEREIRA *et al.*, 2016). Agrotóxicos ácidos, são os que sua na sua forma molecular (neutra) podem doar prótons e formar ânions, e agrotóxicos básicos a sua forma molecular (neutra) recebem prótons e se transformam em cátions.

Constante da Lei de Henry (K_H) é um parâmetro que relaciona a volatilidade dos agrotóxicos, assim como a Pressão de Vapor, (PV) porém, o K_H indica a distribuição da espécie entre as fases líquida e gasosa, enquanto a PV se refere a taxa de concentração de equilíbrio água/ar em função direta da temperatura. Essa constante se refere a capacidade do agrotóxico se volatilizar da solução para o ar. Quando temos valores altos de K_H temos o indicativo de que o agrotóxico irá se volatilizar, valores baixos indicam que este permanecerá na solução.

O tempo de meia vida (DT_{50}) de um agrotóxico, equivale a redução de 50 % da concentração da massa inicial aplicada no solo. Fatores como temperatura, pH do solo, presença de microrganismo, exposição a luz, O_2 e H_2 , condicionam essa taxa de degradação, já que o agrotóxico pode permanecer na forma original ou sofrer degradação no solo (química e/ou biológica) (AMARAL, 2011; PEREIRA *et al.*, 2016).

Na Tabela 2, podemos verificar melhor o que indicam alguns valores dos parâmetros (propriedades físico-químicas) acima citados.

Tabela 2- Resumo de valores de parâmetros Físico químico importantes no estudo de agrotóxicos no ambiente e o que indicam.

Parâmetro	Valor	Unidade	Indicativo
DT_{50}	> 3-4	meses	Persistente no ambiente
	< 1	meses	Não persistente
PV	> 10^{-2}	mmHg	Muito voláteis
	$10^{-4} \leq x \leq 10^{-3}$	mmHg	Mediamente voláteis
	$10^{-7} \leq x \leq 10^{-5}$	mmHg	Pouco voláteis
	< 10^{-8}	mmHg	Não voláteis
Log K_{ow}	> 4	-	Baixa mobilidade/Alta sorção
	< 1	-	Alta mobilidade/Baixa sorção
K_{oc}	< 50	-	Alta mobilidade
	$150 \leq x \leq 500$		Móvel
	> 2000		Baixa mobilidade
K_H	< 10^{-7}	atm.m ³ .mol ⁻¹	Baixa volatilidade
	$10^{-7} \leq x \leq 10^{-5}$	atm.m ³ .mol ⁻¹	Média volatilidade
	> 10^{-5}	atm.m ³ .mol ⁻¹	Volatilidade considerável
	> 10^{-3}		Volatilidade alta

Fonte: Adaptado de Amaral (2011); Pereira *et al.* (2016).

Através do conhecimento das propriedades dos agrotóxicos e uso de modelos de avaliação de risco, pode-se prever o potencial de contaminação de águas superficiais e/ou subterrâneas por um determinado agrotóxico.

1.5- Potencial de contaminação dos corpos hídricos por agrotóxicos.

Em áreas de atividade agrícola, a principal preocupação é a contaminação dos recursos hídricos com resíduos de agrotóxicos, sendo que o principal mecanismo para avaliar o impacto do setor e promover políticas voltadas à saúde e o meio ambiente é o monitoramento da qualidade das águas (GAMA *et al.*, 2013).

Esse monitoramento pode ser realizado através de análises laboratoriais periódicas da água e/ou solo, em função dos agrotóxicos utilizados em uma determinada cultura (POSSAVATZ, 2014; FILIZOLA *et al.*, 2016), porém, este monitoramento nem sempre é possível devido ao custo elevado dessas análises, assim como, falta de infraestrutura necessária para a realização destas.

Neste caso, o conhecimento das substâncias utilizadas numa região monitorada e o estudo das propriedades físico-químicas dessas substâncias, acompanhados do uso de modelos de avaliação de risco, são alternativas utilizadas para avaliar os riscos de contaminação em grandes áreas agrícolas no Brasil (GAMA *et al.*, 2013).

Uma vez determinado o princípio ativo, é possível através de sua estrutura química, determinar a dinâmica do agrotóxico no ambiente, incluindo sua mobilidade e degradabilidade (SOARES *et al.*, 2017).

Existem diferentes métodos de modelagem matemática para avaliação do potencial de contaminação de corpos hídricos por agrotóxicos, eles se diferem quanto as propriedades físico-químicas utilizadas. Estas servem de base para indicar o comportamento ambiental da substância, podendo enquadrá-la com um risco maior ou menor de contaminação ambiental (AMARAL, 2011, MARTINI *et al.*, 2012).

Os resultados desses estudos normalmente são apresentados na forma de índices e intervalos numéricos, tais como os critérios da Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (EPA, do inglês *Environmental Protection Agency*), o índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (GUS) (do inglês *Groundwater Ubiquity Score*), e o método de GOSS, que são os critérios de avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais (GOSS, 1992; ANDRADE *et al.*, 2011), onde os agrotóxicos são classificados em alto e baixo potencial de contaminação em função do transporte associado aos sedimentos ou dissolvidos em água (MARQUES, 2005), todos descritos a seguir.

Os critérios da EPA envolvem os valores de solubilidade em água a 25 °C $> 30 \text{ mg L}^{-1}$; $K_{oc} < 300-500 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; constante da Lei de Henry (K_H) $< 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, e $t_{1/2}$ em solo 14 a 21 dias e na água > 175 dias. Agrotóxicos que se enquadram nessas características são considerados potencialmente poluidores de águas subterrâneas (MARTINI *et al.*, 2012; SOARES *et al.* 2017).

O método GOSS (GOSS, 1992), é um modelo de potencial de contaminação usado para prever uma possível contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em relação à aqueles que podem ser transportados através de sua dissolução em água e aqueles transportados para águas superficiais associados aos sedimentos em suspensão no corpo hídrico (MILHOME *et al.*, 2009) conforme Quadro 1.

Quadro 1- Descrição do modelo GOSS utilizado para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais.

Objetivo do modelo GOSS	Potencial de contaminação de águas superficiais que classifica os agrotóxicos em alto e baixo potencial de contaminação em função do transporte associado aos sedimentos ou dissolvidos em água.			
Propriedades	DT _{50%} , K _{oc} , S _w			
Potencial de transporte associado ao sedimento		DT _{50 solo} (dias)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	S _w (mg.L ⁻¹)
	Alto potencial	≥40	≥1000	-
		≥40	≥500	≤0,5
	Baixo potencial	< 1	-	-
		≤2	≤500	-
		≤4	≤900	≥0,5
		≤40	≤500	≥0,5
≤40		≤900	≥2	
Potencial de transporte dissolvido em água		DT _{50 solo} (dias)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	S _w (mg.L ⁻¹)
	Alto potencial	>35	<1000000	≥1
		<35	≤700	10 ≤ x ≤100
	Baixo potencial	-	≥100000	-
		≤1	≥1000	-
		<35	-	<0,5

Fonte: Adaptado de Milhome *et al.* (2009), Martini *et al.* (2012), Carmo *et al.* (2013), Soares *et al.* (2017).

O risco de contaminação de águas subterrâneas pode ser realizado com índice de GUS (*Groundwaters Ubiquity Score*) (GUSTAFSON, 1989), Quadro 2, e de acordo com os critérios da EPA critérios propostos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency -EPA*) (COHEN *et al.*, 1995; FERRACINI *et al.* 2001; PRIMEL *et al.*, 2005; SOARES *et al.*, 2017), Quadro 3. O índice de GUS considera os valores de meia-vida dos compostos no solo (DT_{50 solo}) e do K_{OC}, não levando em consideração outras propriedades físico-químicas (GUSTAFSON, 1985; PRIMEL *et al.*, 2005).

Quadro 2- Descrição do modelo GUS utilizados para avaliação do potencial de contaminação de águas subterrânea.

Objetivo do modelo GUS	Índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas que classifica os agrotóxicos quanto a tendência de lixiviação através de valores obtidos com a equação: $GUS = \log(DT_{50\text{solo}}) \times (4 - \log K_{oc})$	
Propriedades	S _w , K _{oc} , K _H , DT ₅₀ , pK _a /pK _b	
Lixiviação	Não sofrem lixiviação	GUS < 1,8
	Faixa de transição	GUS entre 1,8 e 2,8
	Provável lixiviação	GUS > 2,8

Fonte: Adaptado de (Milhome *et al.* (2009), Martini *et al.* (2012), Carmo *et al.* (2013), Soares *et al.* (2017).

Quadro 3- Descrição do modelo EPA utilizados para avaliação do potencial de contaminação de águas subterrânea.

Objetivo do modelo EPA	Screening sugerido pela EPA na análise preliminar de contaminação de águas subterrâneas	
Propriedades	S_w , K_{oc} , K_H , $DT_{50 \text{ solo}}$ e $DT_{50 \text{ água}}$	
Potencial Contaminante	$S_w < 30 \text{ mg.L}^{-1}$	Alta capacidade de solubilização
	$K_{oc} < 500 \text{ ml.g}^{-1}$	Baixa retenção no solo
	$K_H < 10^2 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$	Baixa volatilidade
	$DT_{50 \text{ solo}} 14 \leq x \leq 21 \text{ dias}$	Alto potencial de contaminação
	$DT_{50 \text{ água}} > 175 \text{ dias}$	Alto potencial de contaminação

Fonte: Adaptado de Milhome *et al.* (2009), Martini *et al.* (2012), Soares *et al.* (2017).

Outros métodos estão disponíveis na literatura para avaliação do potencial de lixiviação, como o fator de retardamento RF (*Retardation Factor*) e fator de atenuação (*Attenuation Factor*), LIX (*Leaching Index*) e o modelo TLPI (*Temperature Leaching Potential Index*) (AMARAL, 2011).

Segundo Martini *et al.* (2012), os modelos de predição do comportamento dos agrotóxicos no ambiente são muito úteis para se obter uma estimativa do risco de contaminação ambiental de algumas substâncias. Esses modelos auxiliam como uma análise preliminar na escolha dos agrotóxicos que devem ser monitorados já que vários estudos de monitoramento confirmam os a tendência de comportamento de várias substâncias nos diferentes compartimentos ambientais.

1.6- Avaliação de risco ecológico de um agrotóxico e ecotoxicologia dos agrotóxicos nos ambientes aquáticos

Para se dizer que um organismo alvo está vulnerável e um princípio ativo afetará a biodiversidade do ambiente, deve-se levar em consideração uma enorme quantidade de fatores. A avaliação do risco ecológico, é um processo que auxilia na verificação da probabilidade de um ambiente ser impactado, em decorrência da exposição a um ou mais estressores ambientais como os produtos químicos utilizados na agricultura (DE GERONIMO *et al.*, 2014).

A avaliação do risco ambiental ou risco ecológico de um agrotóxico é determinada considerando o valor de concentração, e o efeito ecológico que um princípio ativo causa a um ser vivo, e é determinado experimentalmente. Como os agrotóxicos são utilizados e sintetizados para terem efeitos biológicos em organismos vivos, existe claramente um risco associado com seu uso, já que podem atingir organismos não alvo (HANSON, STARK, 2011).

O processo de verificação do risco ambiental tem a finalidade auxiliar a compreensão e predição das relações entre os agrotóxicos, e seus efeitos ecológicos. Efeitos ecológicos, são

efeitos adversos que podem vir a alterar características importantes, estruturais ou funcionais, de um ecossistema. Essa avaliação da adversidade ecológica causada pelo uso de agrotóxicos considera o tipo, a intensidade e a escala do efeito, bem como o potencial do sistema para recuperação (REBELO; CALDAS, 2014).

A avaliação de risco ecológico, pode variar desde julgamentos qualitativos, até probabilidades quantitativas. Essa avaliação é utilizada para decidir sobre os impactos causados, porém, a forma com que esses riscos são estimados variam. A aceitação desse risco é determinada pelo gestor, e objetiva equilibrar os benefícios e os perigos dessas substâncias (REBELO; CALDAS, 2014).

A gestão de risco nada mais é, que uma análise onde o custo ambiental do uso destas substâncias é pesado em relação ao benefício que ela traz, porém, esta análise nem sempre é realizada com seriedade, imparcialidade e por pessoas com qualificação para isso (HANSON; STARK, 2011).

Os efeitos que os agrotóxicos causam em organismos não alvo, depende da exposição e sensibilidade ao agente, das características desses organismos, estrutura e densidade populacional, interações com outras espécies, entre outros fatores (FORBES *et al.*, 2009).

A frequência da exposição também afeta a toxicidade dos compostos químicos. Uma exposição aguda a uma única concentração pode resultar num efeito adverso imediato num organismo, enquanto duas exposições sucessivas cumulativas, iguais à exposição aguda única, pode ter efeito pequeno ou nenhum efeito, devido ao metabolismo do organismo entre as exposições ou à aclimação do organismo ao composto (RAND; PETROCELLI, 1985).

O ciclo biológico de um agrotóxico inclui bioconcentração em plantas e animais, e incorporação na cadeia alimentar pela água ou solo (OLIVEIRA; SILVA, 2013).

Bioacumulação é o processo no qual os seres vivos absorvem e retêm substâncias nos seus organismos, e biomagnificação é o aumento da concentração de alguma substância nos organismos à medida que o nível trófico aumenta (ISHERWOOD, 2000). Essa bioconcentração nos tecidos corporais de organismos, podem atingir concentrações bem superiores aos presentes no meio ambiente que estes organismos habitam (DE GERONIMO *et al.*, 2014).

Apesar da ocorrência comum de misturas de agrotóxicos, a legislação de forma geral, avalia o risco de uma substância individualmente, porém todos os compostos podem contribuir à toxicidade da mistura global, mesmo que ocorram individualmente em concentrações que não são prejudiciais à biota de água doce (DI LORENZO *et al.*, 2018).

Segundo Palma *et al.* (2014), alguns agrotóxicos podem estar presentes na água em concentrações baixas e ainda assim, serem capazes de causar efeitos deletérios em algumas espécies, devido a sua alta toxicidade, sendo com isso, mais preocupantes que os que em maior concentração e menor toxicidade.

Por mais que o grau de preocupação quanto a toxicidade seja baixa, a biodiversidade estará sempre ameaçada pela ação de substâncias externas ao meio natural. Os efeitos de um princípio ativo podem também ser potencializados na presença de outros de forma sinérgica. Estudos sobre isso, e dos efeitos acumulativos dos agrotóxicos são limitados (CALHEIROS *et al.*, 2018).

Vale ressaltar que, subprodutos de decomposição dos princípios ativos não são monitorados nos estudos de contaminação. Estes podem muitas vezes estar em maior quantidade e concentração que os princípios ativos e podem até ser mais tóxicos os princípios ativos originais (VRYZAS, 2018).

Os agrotóxicos são rapidamente absorvidos e acumulados por plânctons, algas, invertebrados aquáticos, vegetação do meio e peixes (AL-OMARI *et al.*, 2019). A toxicidade dos agrotóxicos em ambientes aquáticos pode ser avaliada por ensaios ecotoxicológicos. Os valores nos auxiliam no entendimento e prevenção dos efeitos tóxicos nas comunidades naturais e são baseados em ensaios realizados em laboratório, que testam efeitos agudos e/ou crônicos.

Na toxicidade aguda o efeito é observado em curto período (0 a 96 h), após contato com uma dose da substância testada. Já na toxicidade crônica, os organismos são expostos durante grande período, verifica-se com isso, o efeito prolongado (MAZIERO *et al.*, 2016).

Os valores de CE (Concentrações Efetivas) e CL (Concentração Letal), são expressos em relação a 50 % dos organismos e objetiva estimar doses ou concentrações de um agente, que é capaz de produzir uma resposta em um organismo teste, no período de 24 a 96 h (COSTA *et al.*, 2008).

O fato de uma substância não causar efeito tóxico sobre um determinado organismo aquático, não indica que esta substância não seja prejudicial a este, pois não se avalia como essas substâncias afetam as funções biológicas (por exemplo reprodução, desenvolvimento, crescimento e maturação de ovos) (COSTA *et al.*, 2008).

A toxicidade para maior parte dos organismos aquáticos é para substâncias individualmente, quando temos misturas de substâncias tóxicas, podem ser verificados efeitos aditivos, quando a toxicidade da mistura é igual a soma das toxicidades individuais de cada substância isoladamente, ou efeito sinérgico, quando a toxicidade da mistura for superior a soma

das toxicidades das substâncias isoladamente (COSTA *et al.*, 2008).

A ocorrência destes efeitos vai depender do tipo de mistura, como também, do modo de interação entre os componentes da mistura. Logo, embora, a toxicidade seja moderada e os valores quantitativos sejam baixos, esses efeitos precisam ser considerados quando estamos avaliando a presença de várias substâncias presentes no meio aquático. Isso mostra que a quantificação dessas substâncias e esses valores de ecotoxicidade juntos são importantes, quando se deseja avaliar um risco ambiental. O estudo dessas interações, devem ser avaliados para poder se prever os efeitos tóxicos destes agrotóxicos no ambiente (COSTA *et al.*, 2008).

1.7- Limites de tolerância dos agrotóxicos

O lugar de destaque que o Brasil ocupa no *ranking* mundial do uso de agrotóxicos, pode ser entendido pela legislação brasileira, que é um balizador para a utilização dessas substâncias, é muito menos restritiva e mais permissiva que as legislações de outros países como os da União Europeia, por exemplo. Isso evidencia como trilhamos um caminho inverso de outros países no que diz respeito à segurança ambiental e saúde pública (BOMBARDI, 2017).

Nos últimos anos, ocorre uma tentativa de desregulamentação da Lei dos Agrotóxicos (Lei nº 7802, 1981) e outras que vieram posteriormente. Segundo Almeida *et al.* (2017), vem ocorrendo uma flexibilização do uso, um retrocesso de conquistas com a finalidade de fragilizar a fiscalização e registro. Para Almeida *et al.* (2017), outros fatores, vem contribuindo com isso, como a perda do poder dos Ministérios da Saúde e Meio ambiente e centralização de decisões no MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), perda de autonomia dos estados e facilitação dos processos de registros e autorizações.

As isenções fiscais e tributárias também contribuem para a facilitação e aumento do uso de agrotóxicos no mercado brasileiro (SOUZA, 2017). No Brasil, produtos são autorizados com prazos infinitos e não há necessidade de renovação desse registro, perpetuando-se no mercado mesmo tendo sua periculosidade comprovada posteriormente. Essas renovações poderiam contribuir para a segurança, já que a reavaliação quanto a toxicidade, eficácia e efeitos poderiam ser constantes (SOUZA, 2017).

De acordo com Souza (2017), a única forma de reavaliação é através de investigações nacionais. Estudos de organizações internacionais sobre consequências dos produtos, não são considerados, o que contribui para a perpetuação de uso sem controle.

Nos últimos anos novas autorizações e registros tem ocorrido de forma crescente e desenfreada. Em 2018 foram 449 e em 2019 o recorde foi de 474. Nos primeiros 5 meses de 2020 já foram 150 novos registros (TOOGE, 2020).

Em 2020 o prazo para a autorização chegou a ser 60 dias no máximo, sendo após este prazo mesmo sem análise a autorização automática (TOOGE, 2020).

São 504 os ingredientes ativos (IA) autorizados pelo Ministérios da Saúde e Meio Ambiente e registrados no MAPA (BOMBARDI, 2017).

São 750 os produtos técnicos e 1400 diferentes formulações. Dos 50 IAs mais utilizados no Brasil, 22 são proibidos pela união Europeia, alguns destes estão em processo de revisão e proibição (CARNEIRO *et al.*, 2015).

Cerca de 23 % dos agrotóxicos que são utilizados no cultivo da soja no Brasil, são proibidos na União Europeia.

A resolução número 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA (BRASIL, 2005), só estabelece valores limites para poucos ingredientes ativos, assim como a Portaria MS Nº 05, de 28-09-2017 - Consolidação Portaria MS Nº 2.914, de 12-12-2011 da ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2017). Já a Comunidade Europeia, aceita como limite máximo de concentração o valor .de 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para qualquer agrotóxico em águas destinadas para consumo humano e 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o total de resíduos (ARMAS *et al.*, 2007). Vale ressaltar que a legislação para qualidade de águas é antiga no país, tendo mais de 15 anos. Essa legislação nacional estabelece limites para no máximo 24 princípios ativos e alguns nem são os mais utilizados no país.

A resolução número 420, de 28 de dezembro de 2009 do CONAMA (BRASIL, 2009), para solos, só estabelece valores limites apenas para alguns agrotóxicos organoclorados.

Não é possível o estabelecimento de limites aceitáveis para o risco de contaminação do meio ambiente por substâncias tóxicas, já que para a grande parte dos compostos não se tem informações exatas e precisas, quanto aos efeitos de exposição crônica ou aguda (CARNEIRO *et al.*, 2015), sendo necessário uma atuação eficaz em função da toxicidade intrínseca para a saúde e meio ambiente.

1. Metais

2.1. Uso de fertilizantes na agricultura

Não é possível aumentar a produção agrícola sem aumentar a fertilidade dos solos, para isso, faz-se necessário repor os nutrientes através de adubação química. A expansão da área agrícola vem acompanhada do aumento da demanda de fertilizantes, já que o solo do Cerrado é

considerado de baixa fertilidade (CONAB, 2018). Segundo a (ANDA) Associação Nacional para Difusão de Adubos (2018), em 2015 foram 30.201.993 toneladas de fertilizantes entregues ao mercado brasileiro, tendo este número aumentado em 2016 e 2017 para 34.083.415 e 34.438.840 toneladas respectivamente.

A adição de insumos agrícolas para a produção agrícola do Cerrado, a fim de proporcionar uma produtividade cada vez maior, é uma das formas de ameaça a conservação deste bioma (OLIVEIRA, 2007).

Para crescerem e completar seu ciclo de vida as plantas precisam de macronutrientes (N, P, K, S, Co e Mg) e de micronutrientes (Co, Cu, Mn, Mo, Ni e Zn) que podem ser fornecidas por adição direta de fertilizantes ao solo ou por spray foliar. Grandes quantidades de fertilizantes são adicionadas com regularidade em solos de sistemas agrícolas intensivos a fim de se fornecer N, P e K para o crescimento da cultura (WUANA; OKIEIMEN, 2011)

O Brasil é o 4º maior consumidor mundial de fertilizantes, sendo a primeira posição no ranking de consumo ocupada pela China (AGROLINK, 2018), onde este insumo é utilizado na agricultura ou pecuária. O consumo interno está concentrado em culturas como soja e milho, que representam juntas mais de 50 % da demanda do país (DIAS; FERNANDES, 2006), que importa a maior parte do fertilizante utilizado.

A quantidade de fertilizante (kg) comercializado por área plantada (ha) no país, foi em média de 171 (2011), 182,1 (2012), 185,5 (2013) e 183,9 (2014) (SIFRA, 2018).

Na Tabela 3 abaixo, pode ser observado o aumento no consumo de fertilizantes no estado entre os anos de 2011 a 2017, assim como um aumento da área plantada e área colhida.

Tabela 3 – Série histórica (2011-2017) de área plantada, área colhida no total de lavouras e consumo de fertilizantes no Tocantins.

Ano	Consumo de fertilizantes (1000 toneladas métricas)	Área plantada (ha)	Área colhida (ha)
2011	276755	677.530	661.926
2012	390.140	698.736	677.094
2013	477.067	681.353	659.110
2014	559.562	921.493	902.397
2015	602.524	1.043.100	1.016.303
2016	582.587	1.061.075	1.035.815
2017	618.331	1.103.232	1.187.023

Fonte: Adaptado de IPNI (2018), SIDRA (2018)

Existe uma relação direta entre as taxas de consumo de fertilizantes e a produtividade agrícola (ROCHA, 2009). O uso de fertilizantes não se limita a agricultura, a pecuária também representa uma parcela significativa no uso dessas substâncias (MOREIRA *et al.*, 2007; RODRIGUES, 2010).

Embora fertilizantes sejam essenciais para fornecer nutrientes adequados e garantir uma boa colheita, sua aplicação sucessiva, a longo prazo, pode causar contaminação do solo em níveis nocivos, pelo fato de conterem metais.

2.2. Toxicidade dos metais pesados

O termo “metais pesados” tem diferentes definições e a maioria delas leva em consideração as propriedades químicas desses elementos, porém o conceito metal pesado tem sido utilizado para um grupo de metais e semimetais associados a contaminação, potencial tóxico e ecotoxicidade (LIMA; MERÇON, 2014).

Existem muitas definições em relação a esta classificação. O termo mais correto no estudo de contaminação ambiental seria metais tóxicos. Os mais estudados devido a sua toxicidade em humanos são o Cd, Pb, Cu, Cr, Mn, Hg, Zn (OLIVEIRA, 2007; ALVES *et al.*, 2010; WUANA; OKIEIMEN, 2011). O As, embora um metaloide, por ser capaz de causar toxicidade em baixas concentrações, é também inserido neste grupo de substâncias (TCHOUNWOU *et al.*, 2012).

Os metais pesados prioritários para a maioria dos estudos de toxicidade devido a seu alto grau de periculosidade são: As, Cd, Cr, Pb e Hg, por serem considerados tóxicos sistêmicos, que induzem inúmeros danos aos órgãos mesmo em níveis muito baixos, sendo considerados carcinogênicos ou prováveis carcinogênicos, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (TCHOUNWOU *et al.*, 2012).

A toxicidade dos metais se dá quando a concentração se eleva no organismo após exposição por diferentes vias, absorção por ingestão, contato dérmico, dieta através da cadeia alimentar do solo, inalação e ingestão (ZHANG *et al.*, 2015). Metais se bioacumulam nos organismos por exposição direta a estes, ou por contaminação pela cadeia trófica (assimilação via alimentação) (ALVES *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2013; LIMA; MERÇON, 2014; VOIGT *et al.*, 2016).

O ciclo biológico inclui bioconcentração em plantas e animais, e incorporação na cadeia alimentar pela água ou solo (OLIVEIRA; SILVA, 2013). A maioria dos metais sofre enriquecimento na cadeia alimentar, desde as plantas aquáticas, até invertebrados, peixes e mamíferos. Quanto maior o nível trófico do organismo, maior a concentração do metal (OLIVEIRA, 2007).

Alguns organismos apresentam um maior potencial de bioacumulação de metais, e com isso faz-se necessário um acompanhamento destes para a real constatação de uma possível contaminação (VOIGT *et al.*, 2016).

Estudos indicam que a dieta é a principal fonte de contaminação de metais em humanos (ZHANG *et al.*, 2015). A toxicidade destas substâncias, depende de fatores como dose de exposição, espécie química do metal, além de idade, sexo, genética e estado nutricional dos indivíduos expostos (TCHOUNWOU *et al.*, 2012). Essa toxicidade também depende da forma química do elemento (especação), algumas formas são totalmente insolúveis e sendo assim, passam através dos organismos e por sua vez não causam danos. As formas solúveis, atravessam as membranas biológicas protetoras dos órgãos e por isso causam prejuízos aos organismos. (OLIVEIRA, 2007). Fatores físicos, como a temperatura, termodinâmicos e cinéticos e biológicos, como características das espécies, interações tróficas e adaptações fisiológicas/bioquímicas influenciam a biodisponibilidade dos metais (TCHOUNWOU *et al.*, 2012).

Nos sistemas biológicos, os metais podem afetar organelas celulares (membrana celular, mitocôndria, lisossomos, retículo endoplasmático, núcleos), assim como, as enzimas que estão envolvidas no metabolismo como um todo. Alguns íons metálicos interagem com DNA e proteínas nucleares causando danos a eles (TCHOUNWOU *et al.*, 2012).

As exposições a metais a longo prazo, em humanos, causam deficiências intelectuais e de desenvolvimento permanentes, problemas comportamentais, de aprendizagem e atenção e interrupção de funções visuais, auditivas e inodora (QU *et al.*, 2018). Cada metal possui características únicas que conferem a estes, mecanismos toxicológicos específicos (TCHOUNWOU *et al.*, 2012). Além disto, interações associadas à exposição a múltiplos metais podem induzir a consequências graves para a saúde humana, o que não seria esperado em baixas concentrações individuais desses metais (QU *et al.*, 2018). Os efeitos sinérgicos dos metais, podem ser maiores que do metal individual (DUODU *et al.*, 2016).

2.3. Presença de metais pesados em fertilizante

Os insumos agrícolas são produtos utilizados como nutrientes, corretivos de pH do solo (fertilizantes e corretivos) ou de controle de pragas e doenças da lavoura (agrotóxicos). Essas substâncias possuem em sua composição metais pesados ou estão presentes nestes como contaminantes, como sais de Zn, arsenatos de Cu e Pb e compostos metalorgânicos (RAMALHO *et al.*, 2000).

O acúmulo dos metais pesados nos solos agrícolas é geralmente causado pelo uso repetitivo e em excesso de fertilizante, agrotóxicos e resíduos orgânicos (RAMALHO, *et al.* 2000; VALLE, 2012; KURNAZ *et al.*, 2016).

Além dos fertilizantes, que possuem muitos metais em sua composição ou como contaminantes (WUANA; OKIEIMEN, 2011), agrotóxicos também o possuem, como o fungicida Bordeaux, que possui o sulfato de cobre e cobreoxicloretos em suas misturas. Adubos e biossólidos como (estrupe de gado, compostos como lodo de esgoto), também não estão livres de apresentar metais pesados como Pb, Ni, Cd, Cr e Zn como contaminante (LUPASCU *et al.* 2009, WUANA; OKIEIMEN, 2011).

Nos fertilizantes, os elementos C, H, O, N, P, K, Ca, Mg e S são considerados macronutrientes, e os elementos boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel zinco, silício, e cobalto, micronutrientes, sendo todos eles essenciais as plantas (DIAS; FERNANDES, 2006).

Os elementos N (nitrogênio), P (fósforo), K (potássio), constituem o grupo de fertilizantes de maior e mais ampla utilização, e a formulação destes fertilizantes é elaborada a partir da combinação desses 3 elementos de acordo com a necessidade da planta (DIAS; FERNANDES, 2006).

Fertilizantes fosfatados contém elementos traços, que ocorrem na rocha de forma natural e o processo industrial não consegue eliminar (por exemplo o Cd) (ROCHA, 2009), logo, a presença dos metais pesados, pode se dar em função da matéria prima para a produção do insumo ou pela introdução como micronutrientes (VALLE, 2012).

Segundo a Instrução Normativa SDA nº27 de 05 de junho de 2006 do MAPA, (2006), os fertilizantes para serem importados, produzidos ou comercializados devem conter concentrações limites de alguns componentes, dentre eles, os metais pesados, devendo haver com isso um controle dessas substâncias. A quantidade permitida desses metais depende do tipo de fertilizante.

Embora a concentração desses metais pesados nos fertilizantes possa ser controlada e pequena, sendo eles constituintes da formulação ou como impurezas, a aplicação consecutiva dessas substâncias no solo provoca uma acumulação que pode ser perigosa ao longo do tempo, dependendo da quantidade e da forma de uso (ISLAM *et al.*, 2018).

2.4. Contaminação por metais pesados nos compartimentos ambientais e impactos ao meio ambiente.

Os metais pesados ocorrem na natureza, e são considerados oligoelementos, devido estarem presentes em concentrações residuais em diferentes matrizes ambientais (TCHOUNWOU *et al.*, 2012), mas a atividade humana tem contribuído para o aumento dos níveis de contaminação

em muitos ecossistemas. A contaminação por metais pesados pode abranger os diferentes compartimentos ambientais (solo, água, ar, sedimento e biota) (RIBEIRO *et al.*, 2012).

As principais fontes antrópicas dessas espécies de poluentes ambientais são: agrotóxicos, fertilizantes, queima de biomassa na zona rural, incineração de resíduos urbanos e industriais, mineração, fundição e refinamento (OLIVEIRA; SILVA, 2013; ISLAM *et al.*, 2018).

O risco desses compostos tóxicos para o ecossistema depende da concentração no meio, toxicidade e amplitude de distribuição (RIBEIRO *et al.*, 2012).

Os locais de acumulação desses componentes são solos e sedimentos, enquanto na água, encontram-se dissolvidos sendo este, um ambiente de transição ou temporário (RIBEIRO *et al.*, 2012). Nas águas, esses metais podem reagir com vários conteúdos aquáticos (KHAN *et al.*, 2018). O acúmulo destes metais no solo se dá por uso repetitivo e excessivo (RAMALHO *et al.*, 2000).

Existe uma grande preocupação pela segurança dos insumos agrícolas em função da contaminação que estes podem trazer ao solo, logo, representam uma ameaça séria a saúde (CARMO *et al.*, 2011).

Os solos são os maiores retentores de metais pesados, que ao contrário dos compostos orgânicos, não são degradados neste compartimento por microrganismos, podendo permanecer neste por muito tempo (WUANA; OKIEIMEN, 2011).

A presença desses elementos no solo, dependendo da concentração, podem inibir a biodegradabilidade de contaminante orgânicos e pode impedir o uso da terra para as práticas agrícolas, causando insegurança alimentar, podendo também este solo ficar impróprio para ocupação (WUANA; OKIEIMEN, 2011). Na China a contaminação do solo por metais se transformou em um problema de segurança alimentar. Um estudo realizado por Zhang *et al.* (2015), coletou dados de 465 publicações onde foi possível perceber que os valores encontrados de metais no solo ultrapassam os limites estabelecidos pela legislação. Em 10,18 % destes trabalhos a contaminação ocorreu em áreas agrícolas e principalmente por Cd, Hg, Cu e Ni.

Para avaliação da qualidade dos solos em termos de metais, faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais destes no solo para poder ser feita a relação com riscos de contaminação. Esta avaliação é obtida pela comparação destes teores naturais dos elementos em um solo sem interferências antrópicas, com áreas com risco de contaminação (BRITO, 2017). Segundo a CETESB (2018) o valor de referência de qualidade (VRQ) ou orientadores de solo, objetiva indicar as condições de solo limpo, que serve como base para o processo de avaliação de risco, possibilitando a proposição de medidas de prevenção e controle que podem ser adotadas nas

áreas estudadas. Os valores de alerta indicam uma possível alteração da qualidade dos solos e o valor de intervenção indica o limite de contaminação onde existe um potencial risco a saúde humana.

A Tabela 4 apresenta indicadores que podem auxiliar na verificação das concentrações de substâncias que nos permite avaliar a qualidade do solo (CETESB, 2018).

Tabela 4 – Indicadores de referência para qualidade do solo.

VRQ	Valor de referência de qualidade	É a concentração da substância que define um solo como limpo ou com qualidade natural
VP	Valor de prevenção	É a concentração acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias da biota e das águas subterrâneas e a saúde.
VI	Valor de intervenção	É a concentração acima do qual existem riscos potenciais diretos ou indiretos, à saúde humana, levando-se em consideração um cenário genérico de exposição.

Fonte: CETESB (2018).

No Tocantins não existem muitos estudos sobre contaminação de metais em solos. O estado não possui ainda seu levantamento de valores de referência de qualidade de solo (VRQ) definidos, assim como VP e VI.

O aumento da concentração de metais em solos agrícolas tem causado preocupação pelo seu potencial de bioacumulação e por serem transferidos para água podendo afetar a qualidade das águas superficiais e subterrâneas (NEGRETE *et al.*, 2017).

Uma vez no solo, os metais podem contaminar águas superficiais e subterrâneas por erosão ou por lixiviação (VALLE, 2012). Segundo Maldonado e Wendling (2009), a poluição das águas pelo manejo do solo pode influenciar a qualidade das águas por emissão direta de insumos agrícolas durante a aplicação ou disposição, descargas de águas resultantes de irrigação ou drenagem, lixiviação e/ou criadouros em leitos ou fora dos mananciais.

Quando o solo ao qual são adicionados os agrotóxicos ou fertilizantes (com metais), não está contaminado, o perigo dos metais irem para os ambientes aquáticos é menor, pois o poder de tampão do solo ainda consegue reter esses elementos. Se os solos, porém, já se encontrarem saturados, o risco de contaminação torna-se maior, pois estes metais por lixiviação ou erosão tendem a entrar nos ambientes aquáticos (MALDONADO ; WENDLING, 2009).

No ambiente aquático os metais passam por diversas transformações químicas que podem aumentar a sua capacidade tóxica (pH, carbono dissolvido e em suspensão), em função de sofrerem reações que possibilitam remover ou potencializar sua atividade biológica (RIBEIRO *et al.*, 2012). A rápida mudança nos parâmetros físico-químicos em águas superficiais, levam a uma

deterioração do equilíbrio no ambiente aquático, o que influencia diretamente a biota e indiretamente os seres humanos (KURNAZ *et al.*, 2016).

Na água os metais potencialmente tóxicos são expostos a diversas transformações químicas e/ou bioquímicas (OLIVEIRA; SILVA, 2013). Os processos como adsorção/dessorção, precipitação, sedimentação e difusão, são processos que influenciam na sua disponibilidade e capacidade de ligação nos corpos hídricos favorecendo ou não sua autodepuração (RIBEIRO *et al.*, 2012)

As cargas de metais em ambientes aquáticos estão relacionadas com as partículas suspensas e sedimento. Metais em partículas suspensas se estabilizam e acumulam-se nos sedimentos, estes se adsorvem em partículas finas e podem ir para o sedimento de fundo (DUODU *et al.*, 2016; ISLAM *et al.*, 2018). A distribuição é influenciada pela composição mineralógica e química do material em suspensão, influências antrópicas, deposição, sorção e enriquecimento nos organismos (ISLAM *et al.*, 2018).

Os sedimentos são componentes ecologicamente muito importantes do ambiente aquático, desempenham papel significativo na manutenção do estado trófico de qualquer corpo hídrico (ISLAM *et al.*, 2018). Servem como um elo essencial nos processos, tanto químicos, quanto físicos de funcionamento da integridade ecológica do meio (LIAO *et al.*, 2017; ISLAM *et al.*, 2018).

Os sedimentos atuam como verdadeiros sumidouros de poluentes ambientais (orgânicos e/ou inorgânicos), e sendo assim, conseguem fornecer informações históricas de poluição antrópica (ISLAM *et al.*, 2018). O estudo da qualidade do sedimento serve como um indicador importante para caracterização dos efeitos das diferentes fontes de poluição e atividade humanas (LIAO *et al.*, 2017).

Sedimentos possuem naturalmente metais por serem ótimos reservatórios de substâncias químicas. Este compartimento serve de substrato para uma diversidade de espécies de organismos aquáticos que processam a matéria orgânica e que servem de alimento para outros organismos. Nos sedimentos, uma parte dos metais fica sob uma forma não biodisponível e a outra disponível para fazer trocas com os corpos d'água e são assim incorporados a outros organismos que usam deste recurso hídrico (VOIGT *et al.*, 2016). Neste compartimento os metais podem estar adsorvidos as partículas de superfície (argilas, ácidos húmicos, oxihidroximetálicos), ligados a carbamatos, ocluidos nos oxihidroxi de ferro e manganês, ligados a matéria orgânica, ligados a sulfetos e ligados a matriz (alumino silicatos) (OLIVEIRA, 2007).

Segundo Maldonado e Wendling (2009), a capacidade dos sedimentos de acumulação

de metais (estocar), faz desse compartimento um dos mais importantes na avaliação da contaminação de ecossistemas aquáticos por esses elementos, sendo um excelente indicador de poluição ambiental. Ainda de acordo com esses autores, serve também como indicadores da qualidade da água, já que sequestram esses elementos da água, podendo indicar feitos de emissões antropogênicas. As concentrações desses metais nos sedimentos podem ser até mil vezes superiores aos valores encontrados na água.

O estudo da distribuição vertical das concentrações de metais pesados nos sedimentos serve tanto para descobrir a época de contaminação, como também o início e local da fonte contaminante (MALDONADO; WENDLING, 2009). A concentração total de metais nos sedimentos, nem sempre reflete o real risco representado pelo metal. É essencial avaliar a forma química e o comportamento químico deste para análises de risco ambiental. Fatores como pH, potencial redox ou matéria orgânica, influenciam a mobilidade do metal entre a água e o sedimento. Somente a partir do conhecimento desta mobilidade e a biodisponibilidade desses metais, que se faz possível uma análise dos impactos para a biota aquática. Vemos que a concentração total de metais nem sempre é um bom indicador quando a pretensão é determinar efeitos tóxicos (DUODU *et al.*, 2017).

A partir desta leitura, fica evidenciado que os ambientes naturais são extremamente impactados pelas atividades agrícolas, onde o uso de fertilizantes em quantidades altas é comprovado. Os diferentes compartimentos ambientais água, solo, sedimento e biota estão expostos a contaminação por metais já que estes fazem parte da composição de vários fertilizantes ou encontram-se neles como contaminantes, o que é um enorme risco para a biodiversidade ambiental do Cerrado já que estas substâncias possuem toxicidade para as diversos espécies presentes nestes compartimentos como também, a saúde humana.

A atividade agrícola no Cerrado pode de forma negativa, trazer efeitos indesejáveis a qualidade ambiental, pois causam um incremento da concentração desses metais tóxicos e sua acumulação.

Somente com a compreensão da presença de concentrações de metais pesados em áreas naturais e em áreas antropizadas e as fontes de contaminação de metais nos diferentes compartimentos é possível se avaliar os riscos associados a exposição dos ecossistemas.

Informações sobre a real concentração dos metais nos diferentes compartimentos ambientais possibilitam a remediação de áreas contaminadas, o planejamento e gerenciamento do uso do solo, previne futuras contaminações e preserva a biodiversidade.

O monitoramento dos níveis de metais em áreas agrícolas do Cerrado é essencial para

tomadas de decisões sobre o uso desse domínio tão importante.

3. Qualidade de águas

3.1. Demanda hídrica e agricultura no Tocantins

A água é um recurso natural essencial, um bem comum que deve estar disponível para a manutenção da vida de todas as espécies em quantidade e qualidade. É um recurso que deve estar disponível de forma segura e confiável para os seus mais diversos usos (SILVA, 2016). O abastecimento público de água com qualidade é um problema no mundo todo em função da deterioração da qualidade desses recursos, no Brasil a situação não é diferente (SILVA, 2016).

Existe uma crescente demanda hídrica para as mais diversas atividades humanas. Com o aumento da população mundial, aumentou também a demanda por atividades agrícolas, e o aumento desta atividade, contribuiu para o aumento da demanda por água e sua contaminação (SARAIVA, 2007), logo o monitoramento da qualidade da água é fundamental para a gestão dos recursos hídricos (PINTO *et al.*, 2019).

A Região hidrográfica Tocantins-Araguaia apresentada na Figura 5, está localizada quase que em sua totalidade entre os paralelos 2° e 18° S e os meridianos 46° e 56° W Gr. Esta região possui configuração alongada no sentido longitudinal, seguindo as diretrizes dos dois principais eixos fluviais, o Tocantins e o Araguaia, que se unem no extremo setentrional da bacia, formando o baixo Tocantins, que desemboca no estuário do Rio Amazonas. A região possui uma área de 67.059 Km² (11 % do território nacional) e abrange os estados de Goiás (26,8 %), Tocantins (34 %), Pará (20,8 %), Maranhão (3,8 %), Mato Grosso (14,3 %) e o Distrito Federal (0,1 %) (SEPLAN, 2016).

Figura 5- Região Hidrográfica Tocantins-Araguaia



Fonte: SEPLAN (2016).

O Tocantins, que tem na maior parte do seu território o bioma cerrado, na Região Hídrica Tocantins -Araguaia (Figura 6), está localizado numa região de fronteira agrícola.

Equilibrar o desenvolvimento econômico com a conservação ambiental, é um desafio difícil de ser ultrapassado.

Figura 6 - Representação da área contínua do cerrado em relação às regiões hidrográficas brasileiras



Fonte: Lima (2011).

O Tocantins é bastante afetado pela ocorrência de eventos hidrológicos extremos e bem definidos, com estiagens prolongadas, que afetam a disponibilidade hídrica de algumas regiões, o que contribuiu para o agravamento das situações de escassez hídrica nos últimos anos (SEPLAN, 2016). O déficit hídrico pode também ocorrer em função de fatores, como um elevado potencial de perda de água por evapotranspiração, pela escassez de rios perenes, que garantam a qualidade e a quantidade de água suficiente para a subsistência da população local, e baixo nível de aproveitamento das águas das chuvas (SEPLAN, 2016).

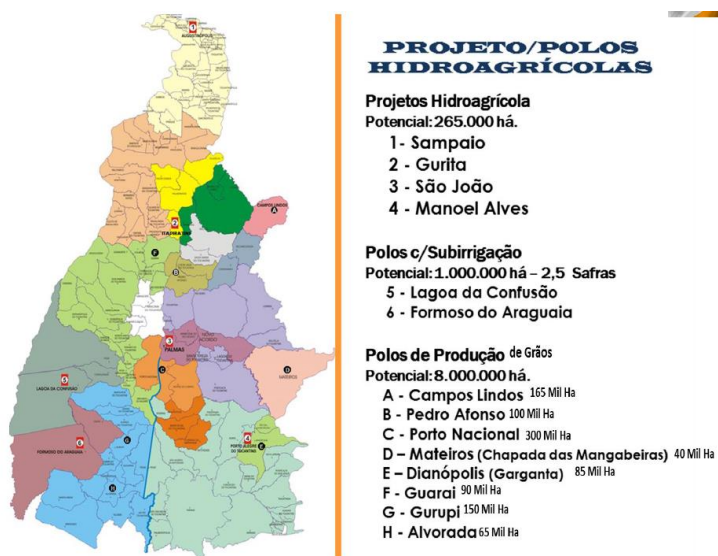
A agricultura é a atividade que mais consome água no mundo, 70 % desta usada para irrigação, e é responsável por grande parte da poluição não pontual dos recursos hídricos (QUEIROZ *et al.*, 2008).

Nesta região existem inúmeros projetos de irrigação que se utilizam dos recursos hídricos: Projeto Rio Formoso – 27.000 hectares (arroz irrigado para inundação); Projeto Polo de Fruticultura Irrigado São João – 5.000 hectares (Fruticultura); Projeto Hidroagrícola Manuel Alves – 5.000 hectares (fruticultura); Projeto Gurita – 200 hectares (fruticultura); Projeto Sampaio – 1.000 hectares (fruticultura) (SEPLAN, 2016). Na Figura 7 pode ser observado a localização de alguns destes projetos.

Embora o estado tenha uma abundante disponibilidade hídrica, algumas regiões sofrem com a escassez de água devido à sazonalidade das chuvas, o que geram crescentes conflitos pelo

uso da água, como nas bacias do Rio Urubu, Formoso e Javaés. Estima-se que a área irrigável (por inundação e outros métodos) é de aproximadamente em 107.235 hectares (SEPLAN, 2016).

Figura 7- Projetos agrícolas no Tocantins

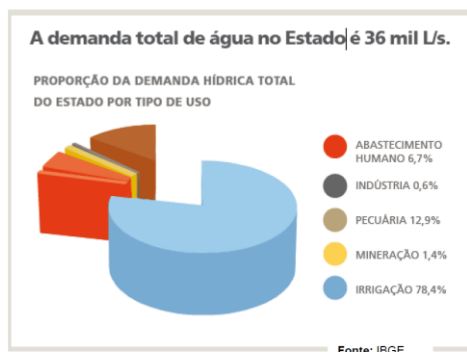


Fonte: SEAGRO (2017)

No Brasil o consumo efetivo de recursos hídricos pode ser assim dividido, irrigação (69 %), abastecimento urbano (11 %), produção animal (11 %), industrial (7 %) e abastecimento rural (2 %). Deve-se salientar que 80% da água utilizada no país é para a produção de alimentos (LIMA, 2011).

A Demandas Hídricas no Tocantins segundo SEPLAN (2016) eram de 36 mil L.s⁻¹, dos quais 78,4 % eram para irrigação, o que pode ser visualizado na Figura 8.

Figura 8- Demanda hídrica no estado do Tocantins por atividade de uso



Fonte: SEPLAN (2016).

O Tocantins tem uma população aproximadamente de 1,3 milhão de habitantes, sendo que 78 % da população urbana é atendida por sistemas de abastecimento de água, com demanda anual de 2.158 L.s⁻¹. O rebanho total de aproximadamente 12 milhões cabeças, correspondendo a

1 % do rebanho total brasileiro, 17 % do total da região norte, sendo principalmente efetivo bovino, com demanda hídrica total da pecuária de 4.643 L.s⁻¹ (SEPLAN, 2016).

O estado possui uma área colhida nas culturas de soja, arroz, milho e feijão de 541 mil hectares, cerca de 14 % do total dessa área é irrigada. A demanda total de água dessas culturas é de aproximadamente 28 mil L.s⁻¹. A produção agrícola é a mais representativa em termos de impacto na demanda hídrica na região sudoeste do estado, cabeceiras do Rio Araguaia, nos municípios de Formoso do Araguaia e de Lagoa da Confusão (SEPLAN, 2016).

Dados indicam que 10 milhões de hectares no Cerrado estão aptos a irrigação, e que menos de 1 milhão de hectares estejam sendo usados para isso, ficando evidente o potencial de exploração das terras, caso haja condições de mercado, infraestrutura e financiamentos, o que nos alerta para conflitos quanto ao uso da água que vem aumentando neste bioma. Juntando o problema da irrigação com baixos índices de saneamento na região, que deterioram a qualidade das águas dos rios, temos a longo prazo, um problema a ser solucionado. Esses conflitos hídricos no Cerrado são bem caracterizados e ocorrem por disputas de canais, pequenas bacias, entre vizinhos e de forma sazonal. Existe em menor frequência conflitos por grandes bacias entre os setores agrícola, hidroviário e órgãos ambientais (LIMA, 2011).

A fim de solucionar e/ou mitigar os conflitos pelo uso da água, garantindo melhor qualidade ambiental e de vida das pessoas, o Sistema Nacional de Gestão dos Recursos Hídricos vem sendo estruturado com o apoio e ações da Agência Nacional de Águas – ANA. Porém, em muitos estados, os órgãos ambientais e de gestão dos recursos hídricos precisam, ser melhor estruturados, pois para implementar instrumentos de gestão são necessários além de esforço, uma efetiva participação do Estado (LIMA, 2011).

O Plano Estadual de Recursos Hídricos articula os diferentes programas e subprogramas, tendo por base o diagnóstico e as tendências de futuro, identificando cenários para os diferentes setores, e apresentam diretrizes para estes. Estas abordam múltiplas questões que vão desde questões de hidrologia superficial e subterrânea, mudanças climáticas, alterações nos regimes fluviais, evolução das demandas, impacto nos balanços hídricos, dentre outras (SEPLAN, 2016).

A primeira diretriz técnica orienta os órgãos estaduais responsáveis pela expansão das atividades econômicas. O desenvolvimento socioeconômico do estado implica necessariamente na alocação de usos de recursos hídricos no território, e esta alocação deve ser obrigatoriamente orientada pelo Plano Estadual de Recursos Hídricos (SEPLAN, 2016).

Para o setor agrícola, deverá ser observado cuidadosamente as áreas nas quais se desejam implementar ações extensivas, tais como os Perímetros de Irrigação. Esses perímetros têm sido implementados, em áreas cuja disponibilidade hídrica não é suficiente (Formoso do Araguaia). Independente do cenário, essa região tem *déficit* de balanço hídrico, função direta do impacto da pluviometria e da capacidade de escoamento e absorção/infiltração do solo. Em outras regiões do estado, onde o balanço hídrico é afetado positivamente, pelas águas subterrâneas (sudeste, Aquífero Urucuaia) e/ ou pela precipitação mais acentuada, isso não ocorre. (Norte, Região Amazônica) (SEPLAN, 2016).

As atividades voltadas à pecuária também devem observar as restrições de balanço hídrico. O rebanho do estado pode aumentar, dependendo do cenário, para até 12 milhões de cabeças, no entanto em outros cenários, a disponibilidade hídrica não é favorável a essa expansão. Com isso, a criação de ações voltadas à mitigação desses problemas como mudanças nos padrões de criação ou promoção de obras de perenização hídrica, são importantes (SEPLAN, 2016)

Como já mencionado, o setor agrícola desponta como o que mais demanda recursos hídricos e por isso faz-se necessário um adequado planejamento da utilização e conservação na bacia Araguaia-Tocantins visando a sua conservação e sustentabilidade. Como na região as principais atividades econômicas são a agricultura irrigada e a pecuária de corte, registra-se a necessidade de gestão dos recursos hídricos. Isto requer o monitoramento dos usos dos recursos naturais na região e o estabelecimento de parâmetros e padrões de referência, para acompanhar a situação do recurso natural e os impactos.

3.2. Poluição Hídrica e agricultura

Com uma imensa diversidade de ambientes aquáticos no Brasil, com um número imenso de usos com suprimento de água potável, irrigação, recreação e proteção ambiental é imprescindível que esses ecossistemas sejam protegidos (ARIAS *et al.*, 2007)

Além disto, a agricultura é responsável por produzir uma enorme quantidade de poluentes que causam contaminações nos mais diferentes compartimentos ambientais (QUEIROZ *et al.*, 2008). O despejo de substâncias tóxicas pela agricultura é uma das fontes de contaminação das águas pois, cada vez mais se utilizam inseticidas, herbicidas, fungicidas e toda uma série de praguicidas. Mesmo que essas substâncias cheguem aos rios e lagos em pequenas quantidades, a bioacumulação fará com que a sua ação seja altamente prejudicial ao longo das cadeias alimentares, que em algum momento, chegará ao ser humano (FARIA, 2004; LIMA, 2010).

Como as redes hidrográficas são integradas, a contaminação dos corpos hídricos, pode ser encontrada não apenas nas regiões de plantio, mas em todos os ecossistemas do seu percurso (QUEIROZ *et al.*, 2008).

A poluição hídrica por agroquímicos pode ser por via direta, aquela que ocorre no momento da utilização dos fertilizantes e/ou defensivos agrícolas, ou indireta, através do transporte de sedimentos, carreamento pluvial, drenagem das bacias, escoamento superficial, processos de descarga, deposição atmosférica e percolação do solo. Esses poluentes possuem diferentes características de mobilidade, persistência no solo e na água e isto influencia a sua periculosidade no meio ambiente (QUEIROZ *et al.*, 2008).

Outros fatores que interferem nesta contaminação, são o estado de preservação em que se encontra a vegetação natural a margem do rio, a distância que estas áreas plantadas se encontram da margem (QUEIROZ *et al.*, 2008).

A Bacia Tocantins-Araguaia vem sofrendo vários impactos relacionados ao uso e ocupação do solo. Transtornos ambientais existem principalmente devido à falta da mata ciliar, que consequentemente leva a assoreamento, enchentes, desequilíbrio ambiental e climático, perda da qualidade da água e dos nutrientes do solo e a redução da atividade pesqueira. A vegetação vem sendo substituída por plantações e pastagens (SEPLAN, 2016).

Segundo a SEPLAN (2016), atividades como agricultura e mineração agravam o assoreamento dos rios por retirada da mata ciliar. O desmatamento provoca: mudança no microclima local (temperatura ambiente), pois diminui a absorção dos raios solares pela vegetação, aumentando com isso a refletância; alteração dos níveis de gás carbônico no ar, já que ocorre a diminuição da retenção de carbono por meio da fotossíntese; perda da capacidade do solo de reter água, devido à compactação do solo.

No Tocantins temos várias fontes de poluição hídrica, a qualidade da água pode ser afetada por várias atividades entre elas podemos citar a pecuária, que vem causando estragos também no que se refere ao pisoteio do gado que causa a pressão mecânica sobre o solo e sobre as gramíneas e a cobertura herbácea, com isso velocidade de infiltração da água diminui (a água penetra lentamente no solo) assim, menos água é armazenada no perfil do solo e nos níveis freáticos. Despejo de lixo e esgotos pela população nos rios, utilização inadequada e ecologicamente incorreta dos distritos aluviais, além de agravar o problema advindo com as enchentes, faz com que já seja perceptível a redução do volume da água dos rios, e naturalmente, da fauna aquática. A construção de hidrovias, provoca problemas como processos de drenagem, alagamento e assoreamento dos rios a destruição de habitats naturais de muitas espécies do

ecossistema, o que traz prejuízos para muitos municípios que têm como base econômica o turismo, além de projetos de hidroelétricas e agricultura (QUEIROZ *et al.*, 2008).

3.3. Qualidade de água e monitoramento

Uma água de qualidade é aquela com um padrão o mais próximo possível do natural (SILVA, 2016).

Critérios de qualidade de água são estabelecidos no sentido de garantir a proteção ambiental dos diferentes compartimentos. O conhecimento desses parâmetros estabelecidos pela legislação garante que a integridade dos ecossistemas não seja afetada pelo manejo da qualidade da água, e o perfeito funcionamento deste exige que certas condições físicas químicas e biológicas sejam respeitadas (QUEIROZ *et al.*, 2008).

Os critérios de qualidade da água e seus valores de referência são estabelecidos para o perfeito funcionamento de um ecossistema, e certas condições precisam ser respeitadas. Uma delas é a integridade biológica (QUEIROZ *et al.*, 2008) que pode ser entendida segundo Karr e Kudley (1981) como “a habilidade de suportar e manter o equilíbrio, a integração e adaptação da comunidade de organismos, assegurando a composição das espécies, a diversidade e a organização funcional compatível com habitat natural da região”.

A qualidade da água depende de fatores de natureza geológica do terreno em que se encontra, sua cobertura vegetal, clima, estrutura do solo, encostas de terra e da ocupação e uso do solo (SILVA, 2016). Sua deterioração pode ser resultado de fatores naturais, em menor escala, e/ou por ações antrópicas, maior causa (ALVES *et al.*, 2012).

O monitoramento da qualidade da água superficial fornece uma compreensão da situação da água de um determinado rio e as principais mudanças ao longo do tempo. Os resultados desses monitoramentos permitem uma gestão eficiente dos recursos hídricos de forma sustentável. Com aplicação de ferramentas de gestão é possível ações como planejamento, concessão, cobrança e enquadramento de um curso d'água, fiscalização, licenciamento ambiental e formulação de políticas públicas (BORTOLETTO *et al.*, 2015; PINTO *et al.*, 2019).

O monitoramento ambiental de um corpo hídrico, é fundamental para garantir que substâncias tóxicas não alterem a qualidade da água e seu uso, pois a concentração, o transporte, transformação e a disposição final de um contaminante em um ambiente aquático influenciam, não somente a vida dos seres humanos, mas toda a biota aquática (SILVA, 2016), sendo que muitos elementos e substâncias não são monitoradas por não possuírem seus limites estabelecidos pela legislação.

Estes estudos contribuem para um melhor entendimento do impacto ambiental que uma atividade antrópica causa nos ambientes aquáticos, facilitando o entendimento da relação causa-efeito deste impacto (SARAIVA, 2007).

Ao se conhecer os processos que afetam a qualidade da água e sua interferência no reservatório, pode se agir de forma a garantir sua qualidade e sustentabilidade (SILVA, 2016).

3.4. Indicadores de qualidade de água

3.4.1. Indicadores físico químicos de qualidade de água

Existem vários grupos de parâmetros que indicam a qualidade da água. Alguns destes indicadores podem ser vistos na Tabela 5.

Tabela 5- Alguns parâmetros usados para qualidade de água

Parâmetros	Indicadores
Parâmetros físicos	Cor, Condutividade, Odor, Sólidos, Salinidade, Sabor, Temperatura, Turbidez
Parâmetros inorgânicos não metálicos	Alcalinidade, Boro, Dióxido de carbono, Cloreto, Cloro (residual), Cianeto, Flúor, Iodo, Nitrogênio, Oxigênio, dissolvido, Ozônio, pH, Fósforo, Sílica, Sulfato, Sulfeto, Sulfito
Parâmetros orgânicos	Demanda bioquímica de oxigênio (DBO), Demanda química de oxigênio (DQO), Ácidos voláteis orgânicos, Carbono orgânico, Halogênio orgânico, Metano, Óleos e graxas, Agrotóxicos Orgânicos, Fenóis, Surfactantes, Tanino e lignina
Parâmetros metálicos	Alumínio, Arsênico, Bário, Berílio, Cádmio, Cálcio, Cromo, Cobre, Ferro, Chumbo, Lítio, Magnésio, Manganês, Mercúrio, Níquel, Potássio, Selênio, Prata, Sódio, Zinco

Fonte: Adaptado de BRASIL (2001^a).

A resolução número 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA (BRASIL, 2005), estabelece classes de qualidade de água baseados no uso dos corpos hídricos e determina limites máximos para parâmetros que asseguram a qualidade e o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos, para cada classe de corpo hídrico. Pode-se observar, que alguns parâmetros de qualidade, não tem valores máximo permitidos pela resolução, os princípios ativos de diversos agrotóxicos são um exemplo disso. A resolução estabelece valores limites para cerca de 20 princípios ativos, enquanto sabemos que um número muito superior de substâncias, são utilizadas no país. Observa-se com isso que a legislação brasileira precisa ser reformulada.

Cada parâmetro/indicador determinado analiticamente, tem sua importância, e oferece um indicativo de como está a qualidade ambiental de um local amostrado. Apenas um indicador não é suficiente para expressar a qualidade da água de um corpo hídrico. A determinação apenas indicadores químicos não é suficiente, necessitando para complementação e melhor entendimento do panorama geral de uma possível contaminação desses ecossistemas de indicadores biológicos de qualidade.

3.4.2. Indicadores biológicos de qualidade de água

Os compostos xenobióticos (compostos estranhos a um organismo vivo ou sistema biológico) vem aumentando em quantidade e qualidade nos ecossistemas, com o aumento da ação antrópica. Isso vem contribuindo para a redução da qualidade ambiental dos diferentes compartimentos, assim como, para a saúde dos seres vivos que habitam esses ecossistemas. A biota aquática vem sendo exposta a um número cada vez maior e mais variados de substâncias tóxicas lançadas por diferentes atividades (ARIAS *et al.*, 2007). Os organismos aquáticos podem incorporar diferentes contaminantes (bioacumulação), e isto pode ocorrer através da água, sedimento ou cadeia alimentar (biomagnificação) (QUEIROZ *et al.*, 2008).

O biomonitoramento é uma ferramenta útil e barata para se avaliar a qualidade ambiental dos recursos hídricos. Índices de integridade biológica e de comunidades com quatro fatores biológicos, são utilizados para se determinar a sanidade desses sistemas, sendo eles: abundância das espécies, composição das espécies, produtividade primária e função do ecossistema (taxa de produção: respiração). Sendo assim, a base para um biomonitoramento de qualidade de água, é o conhecimento de que os diferentes organismos apresentam uma maior ou menor sensibilidade a determinados poluentes (QUEIROZ *et al.*, 2008).

Indicador biológico ou bioindicador, é todo parâmetro biológico seja ele qualitativo ou quantitativo que é susceptível a indicar condições ambientais, sejam elas naturais ou perturbações do meio. Para serem usados, é preciso ter um detalhado entendimento sobre as características e as relações que existem entre os diversos componentes dos sistemas biológicos, já que estes apresentam diferente tolerância e sensibilidade a poluentes específicos e estressores (QUEIROZ *et al.*, 2008)

Os parâmetros biológicos para qualidade da água estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Parâmetros e indicadores biológicos e microbiológicos de qualidade de água

Parâmetro	Indicador
Biológicos e microbiológicos	Plâncton, Macroinvertebrados, Macrófitas, Algas, Coliformes totais, Coliformes fecais, Salmonela, Protozoários, Vírus, Bactérias, Fungos

Fonte: Adaptado de BRASIL (2001a).

A espécie usada como bioindicador deve possuir exigências particulares em relação a uma série de variáveis (físicas, químicas e biológicas), de forma que mudanças como ausência, presença, número, morfologia, fisiologia ou comportamento, indiquem que determinada variável (química ou física) está fora de um limite aceitável. Também precisam apresentar algumas características como: taxonomia conhecida, distribuição cosmopolita, abundância numérica, baixa

variabilidade genética e ecológica, mobilidade limitada, ciclo de vida longo e adequação ao uso em estudos laboratoriais. (QUEIROZ *et al.*, 2008).

A avaliação da qualidade da água por bioindicadores deve incluir todos os componentes aquáticos de um ecossistema- Fitoplacton, Zooplacton, bentos, macrófitas, peixes, etc.

As vantagens desses indicadores, está em eles serem menos específicos que os físico-químicos, são mais susceptíveis a uma grande variedade de estressores, pois as alterações físico-químicas na qualidade da água afetam diretamente o equilíbrio biológico das comunidades, além de serem métodos rápidos e baratos (QUEIROZ *et al.*, 2008).

O amplo uso dos macroinvertebrados bentônicos na avaliação da qualidade biológica dos ambientes aquáticos, por exemplo, se dá pela facilidade de amostragem e identificação, por possuírem reduzido movimento de dispersão, grande diversidade de hábito alimentar a por representarem vários níveis tróficos. Os insetos constituem a maior parte da comunidade desses sistemas aquáticos e embora existam estudos sobre a biologia de insetos aquáticos e seu potencial como indicadores ambientais no cerrado, a pesquisa neste bioma ainda é pequena (QUEIROZ *et al.*, 2008).

Pode-se observar com o exposto, que um monitoramento ambiental é complexo, pois são muitos os indicadores de qualidade (físicos, químicos e biológicos) envolvidos, que expressam a qualidade de um corpo hídrico, sendo assim surgiram nos estudos de monitoramento ambiental e qualidade de água os Índices de Qualidade de Água.

3.4.3- Índices de qualidade de água

Índices de qualidade de água são utilizados para fornecer um indicativo da qualidade da água de um determinado local (SILVA, 2016).

Além da resolução do CONAMA 357/2005, tem-se utilizado os índices de qualidade ambientais. Estes índices convertem informações de diversas variáveis, parâmetros e indicadores, em um valor numérico, que possibilita o seu enquadramento em classes ou categorias de qualidade. Com a variedade de usos da água, surgiram vários índices que indicam a qualidade de água em geral, qualidade de água para usos específicos, e ainda índice de qualidade de água para planejamento ambiental, entre outros (BRASIL, 2001a).

Como, para se determinar todos os indicadores físicos, químicos e biológicos de qualidade, os custos são muito elevados e a execução é difícil, os índices de qualidade surgiram como uma alternativa para dar uma resposta a qualidade ambiental de forma mais rápida e barata,

já que a manipulação matemática destes indicadores pode gerar os índices que nos dão correlação com a qualidade da água (CAMPOS, 2011).

Além disto, quando tem-se um monitoramento ao longo do tempo e do espaço, ocorre a geração de um grande número de dados analíticos, estes dados precisam ser transformados em uma forma resumida que possa descrever o estado atual do corpo hídrico e assim serem utilizados como informações gerenciais para tomada de decisões, sendo assim, são importantes no acompanhamento da qualidade, levando em conta que existem incertezas por detrás das variáveis (BRASIL, 2001a).

Os índices a serem utilizados devem ser selecionados levando-se em consideração critérios como a facilidade de aplicação, aceitação em órgãos ambientais que regulamentam a qualidade da água, parâmetros e indicadores disponíveis e tipo de ambiente (BRASIL, 2001b).

O número de indicadores de qualidade diminui bastante com a utilização destes índices, oportunizando que o monitoramento de um ambiente aquático, se torne mais simples e com um custo menor.

RESULTADOS

CAPÍTULO 1

ARTIGO 1

ANÁLISE DE TRIAZINAS, TRIAZÓIS E BENZIMIDAZÓIS USADOS COMO PESTICIDAS EM DIFERENTES COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS DO RIO FORMOSO E SUA INFLUÊNCIA NA BIODIVERSIDADE NO TOCANTINS

RESUMO

Considerando o aumento da produção agrícola no Tocantins e o uso de pesticidas para essa produção, este trabalho investiga os níveis de resíduos de pesticidas em diferentes compartimentos ambientais (amostras de solo, sedimentos e água) do rio Formoso, no estado do Tocantins, Brasil. A presença de pesticidas das classes triazina, triazol e benzimidazol foi analisada por UHPLC-MS / MS, de abril de 2018 a fevereiro de 2019. Houve quatro coletas trimestrais, nos períodos seco e chuvoso. Os princípios ativos não foram encontrados em amostras de sedimentos. Nas amostras de solo, apenas os ingredientes ativos tebuconazol e propiconazol foram encontrados na terceira campanha de coleta. Os ingredientes ativos ametrina, atrazina, carbendazim, epoxiconazol, metconazol, propiconazol, simazina, tebuconazol e tetraconazol foram encontrados em amostras de água do rio Formoso em concentrações de até 0,286 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (atrazina). Embora as substâncias estejam em baixas concentrações, não podemos assumir que essa toxicidade seja baixa, considerando que o risco de um determinado pesticida depende dos níveis e do tempo de exposição. Portanto, a ação de substâncias externas ao ambiente natural sempre ameaça a biodiversidade.

PALAVRAS-CHAVE: pesticida; resíduos; água; solo; sedimento

GUARDA, P. M.; GUALBERTO, L. S.; MENDES, D. B.; GUARDA, E. A.; DA SILVA J. E. C. Analysis of triazines, triazoles, and benzimidazoles used as pesticides in different environmental compartments of the Formoso River and their influence on biodiversity in Tocantins, **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, on line 25/06/2020 <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1784667>.

ARTICLE 1

(Formatação da revista)

Analysis of triazines, triazoles and benzimidazoles used as pesticides in different environmental compartments of the Formoso River and their influence on biodiversity in Tocantins

**Patricia Martins Guarda^{1*}, Larissa da Silva Gualberto¹, Danylo Bezerra Mendes¹,
Emerson Adriano Guarda¹ and José Expedito Cavalcante da Silva¹**

¹ *Environmental Chemistry and Biofuels Laboratory, Federal University of Tocantins,
77001-090 Palmas – TO, Brazil*

Abstract

Considering the increase in agricultural production in Tocantins and in the use of pesticides for such production, this work investigates the levels of pesticide residues in different environmental compartments (soil, sediment, and water samples) of the Formoso River in the state of Tocantins, Brazil. The presence of pesticides of the triazine, triazole and benzimidazole classes was analyzed by UHPLC-MS/MS from April 2018 to February 2019. There were four quarterly collections in the dry and rainy periods. The active principles were not found in sediment samples. In soil samples, only the active ingredients tebuconazole and propiconazole were found in the third collection campaign. The active ingredients amethryn, atrazine, carbendazim, epoxiconazole, metconazole, propiconazole, simazine, tebuconazole, and tetraconazole were found in water samples from Formoso River at concentrations of up to 0.286 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (atrazine). Although the substances are in low concentrations, we cannot assume that this toxicity is low considering that the risk of a certain pesticide depends on levels and exposure time. Therefore, the action of substances external to the natural environment always threatens biodiversity.

KEYWORDS: pesticide; residues; water; soil; sediment

Introduction

Water is an essential natural resource, a common good that must be available to maintain the life of all species in quantity and quality. It is a resource that must be available safely and reliably for its most diverse uses. ^[1]

Tocantins has most of its territory in the cerrado biome. The Tocantins-Araguaia Water Region is in an agricultural frontier region. Balancing economic development with environmental conservation is a difficult challenge. ^[2,3]

The cerrado is the second largest biome in Brazil. Its biological diversity is recognized as the richest savannah in the world. In this space are the sources of the largest hydrographic basins in South America (Amazonas/Tocantins, São Francisco, and Prata), which favor this biodiversity. ^[4]

This biome has increasingly suffered degradation due to the intensification of livestock and agriculture. After the Atlantic Forest, the Cerrado is the biome that suffered most due to human occupation. ^[2,3]

Based on these observations and on the social, economic, and environmental importance of the Cerrado of Tocantins,^[2] there is a need for quantitative and qualitative studies on the relations between the expansion of the agricultural frontier, which has been occurring in the region, and the environmental impacts that have occurred due to this expansion. ^[5]

In 2017 there was a decrease in production of rice in the state of Tocantins. However, in this period, there was an increase in the planted area from 111,452 hectares (2017) to 112,251 hectares (2018). ^[6] For soybean crops, in the same period, in addition to an increase in production in the state of Tocantins, there was an increase in planted area. ^[6]

The same increase behavior (11.6 %) in the production of this crop was observed in the municipality of Formoso do Araguaia, where the study area is. ^[6]

In Tocantins, the soybean planting area increased from 842,160 hectares (2017) to 917,608 ha (2018); in the municipality of Formoso do Araguaia, it increased from 18,826 hectares (2017) to 19,329 (2018). ^[6]

The growth of agriculture in the Cerrado of Tocantins also increases the consumption of pesticides. ^[7] Such increase happens not only in the quantity used, but in the variety of substances for different types of crops, which poses a risk to all biological diversity that still exists there. Thus, the future prospects of contamination due to the increase in the use of pesticides is worrisome, since the increase in planted area, with an

increased production and an intensified use of these substances in intensity or frequency, may generate a greater number of residues in different environmental compartments.

According to Bombardi ^[8], the reality of pesticide use in Tocantins is similar as that of states with a high agricultural production. According to this source, the use of pesticides is 3.91-7.57 kg per hectare. 9,715 tons of pesticides are used annually. The states of the northern region of Brazil are those that most use this type of substance. The use of this sub-tank is still lower than in the state of MT, where it is estimated that this value is 19 thousand tons higher per year than those of Tocantins. ^[8]

Tocantins is located on an agricultural frontier, which is a region of conversion of natural habitats into agriculture most susceptible to environmental impacts because there is an enormous biodiversity. Such frontiers are now concentrated in environments with an enormous number of species, which are beginning to suffer the effects of land management, such as the use of pesticides. It is worth mentioning that bioaccumulation and/or biomagnification of these substances may happen. This also poses a risk to human health. Therefore, these areas deserve greater attention from actions and regulations to control the use of these substances. ^[2,3,9]

As hydrographic networks are connected, the contamination of water bodies can be found not only in planting regions, but in all ecosystems along their courses, including the soil. ^[5, 10, 11, 12]

The dumping of toxic substances by agriculture is one of the sources of water contamination, as insecticides, herbicides, fungicides, and many other pesticides are being used. ^[5,13] Even if these substances reach rivers and lakes in small quantities, bioaccumulation will happen, dangerously harming food chains. Eventually, it will affect humans. ^[11, 14, 15, 16]

Water and soil pollution by agrochemicals can be direct, which occurs at the time of use of fertilizers and/or pesticides, or indirect, which occurs through sediment transport, rainwater carriage, drainage of basins, surface runoff, discharge processes, atmospheric deposition, and soil percolation. These pollutants have different mobility characteristics and persistence in soil and water, which influence their danger to the environment. ^[5, 14]

Agricultural activities affect water bodies. This reflects in impacts across all environmental compartments. Soil occupation in areas near river basins affects them because they receive materials such as sediment and pollutants. ^[17]

The interaction of pesticides in the soil occurs through processes of retention (sorption, absorption, and adsorption), transformation (chemical and biological degradation), and transport (drift, volatilization, leaching, and surface carrying), along with interactions between these processes. [5, 14, 18, 19, 20]

When present in water, agrochemicals may adhere to suspended matter, deposit at the bottom sediment, or even be absorbed by aquatic organisms. Water is still the main destination of these substances, and it affects all ecosystems and populations that use this resource. [5, 13, 16]

The Tocantins-Araguaia Hydrographic Region has an enormous potential for irrigated agriculture, especially with the cultivation of fruit trees, rice, and other grains (corn and soybeans). Irrigation (mainly rice cultivated using flooding) uses 66 % of the total water demand in the region and is concentrated in the Araguaia sub-basin. [21]

According to the hydrographic division of ANA (National Water Agency) (2018), the Formoso River basin has a drainage area of 21,328.57 km², about 7.7 % of the total area of the state of Tocantins and 5.6 % of the Araguaia River basin. The Formoso river basin covers part of the territory of 21 municipalities in the states of Tocantins and Goiás. In this basin, the economy is for the most part agriculture, with a strong insertion of irrigated agriculture. On the banks of the Formoso River, the cultivation of rice, beans, corn, soybean, melon, watermelon, among other crops, prevails. [22, 23]

The Formoso River Agricultural Project, located on the right bank of the Formoso River, [24] has an area of 27,800 ha and performs two annual harvests. In the rainy period (October to April), it is occupied with irrigated rice, with a cultivated area of 18,000 ha (2018) and an average productivity of 7,500 kg per hectare. During the dry season (May to September), the area is occupied by soybeans for seed production (sanitary vacuum), with an average productivity of 3,300 kg per hectare and an area of 16,000 hectares cultivated, in addition to 2,000 hectares of watermelon crops, with an average productivity of 25,000 kg per hectare.

The agricultural project is responsible for a large part of the municipality's agricultural production. From 1979 to 1983, the period of implementation, the main objective was achieving two annual harvests (harvest and off-season) based on the construction of dams. [24]

The Formoso River Irrigation Project is within a tropical floodplain at the western end of the Banana basin, characterized by a low-altitude flat area, in the municipality of

Formoso do Araguaia, at the southwest region of the state of Tocantins. It is the largest irrigated flooding rice project in the world in a continuous area, with a sub-flood system for the production of certified soybean during the dry period. The topography of the site allows for irrigation by gravity. In the rainy season, rice is planted using a flood irrigation system; in the dry season, the system for rice, soybean, beans, and watermelon crops are replaced for a sub-irrigation system. [23, 24]

Cultivation of crops near river basins is a risk factor for the quality of water resources. The Formoso River is surrounded by agricultural lands. Farmers use a large amount of chemicals (fertilizers and pesticides). They can enter the wetlands through running water and groundwater channels, and all these factors can lead to contamination.

Considering these factors and the possibility of pesticide contamination in different environmental compartments of this river, this research is of paramount importance for the actual quantification of these compounds, which are used in different crops planted in this region. Table 1 presents the pesticides studied in this work.

Materials and methods

The search for information on pesticide residue levels was conducted in the soil, sediment, and surface water during the dry and rainy seasons.

Selection of pesticides for analysis

Although it is known that the active ingredients selected in this work may not be those most used in the studied region, the selection of pesticides was due to data availability, since an inventory of substances used was not carried out in the studied region. Data on the use and sales of products in the region were not obtained from regulatory agencies. The state of Tocantins, as many states in Brazil, does not have a database on substances used. Although it is known that other pesticides are more used, we selected only some of the classes triazine, triazoles, and benzimidazoles. According to Bombardi [8], atrazine is one of the most used substances in the state and in Brazil.

Selection of sample points

The samples were collected in seven points of the Formoso River in the region of the Formoso River Agricultural Project in Formoso do Araguaia, TO. The choice of points was due to the influence of the project on river contamination. We selected one point on

the river before it passed through the agricultural project (P1), five points along the project (P2 to P6), and one point after the project (P7), as Figure 1 shows. The four campaigns were held in April (Campaign 1-C1) (rainy period), July (Campaign 2-C2), October (Campaign 3-C3) (dry period) in 2018, and February (Campaign 4-C4) (rainy period) in 2019. Table 2 shows the geographical coordinates of the collection points.

The choice of points should cover all of the Formoso River agricultural region in Formoso do Araguaia, TO. The aim was to verify the project's influence on the contamination of different environmental compartments of the river. One point was sampled on the river before it passed through the agricultural project (P1), 25 km before the start of the project region; five points were along the project (P2 to P6), and one point was after the river passed the project's margin (P7), i.e., 45 km from P2 to P7, Figure 1 shows.

The points (P4) and (P5), are the points that differ from the others by the absence of riparian forest protecting the river bank and separating it from the fields of cultivation. It is observed that in these points the river is more unprotected than the other.

The seasons of the campaigns were randomly chosen on a quarterly basis in order to obtain two samples in the rainy season, when irrigated rice is planted almost in its entirety, and two samples in the dry season, when 70 % of the project aim soybeans for seed production and 30 % beans, watermelon, and melon.

The choice of monitoring months was based on the beginning of the research project. The concern was to monitor periods when climatic conditions were different and there were different cultures in the agricultural area.

The study region has two distinct periods of variations in rainfall and water levels, which are determining factors for the concentration of water-soluble substances.

The rainfall conditions on the days of collection were 11.4 mm in C1, 0 mm in C2 and C3, and 0.6 mm in C4. The depth of the river reflects these climatic conditions. Only two points (P1 and P5) have depth data, as they have real-time monitoring. In C1, 830 cm in P1 and 650 cm in P5; in C2, 275 cm in P1 and 183 cm in P5; in C3, 233 cm in P1 and 158 cm in P5; and in C4, 413 cm in P1 and 249 cm in P5. ^[25-29]

The collection period for each campaign lasted 48 hours. The collection was carried out by boat following the same collection time in each point. The rainy season sampling was carried out without strong rains.

Collection of samples

The pesticides were analyzed by the Waters (USA) UHPLC-MS/MS method, namely amethryn, atrazine, carbendazim, cyanazine, difenoconazole, epoxiconazole, metconazole, propiconazole, simazine, tebuconazole, tetraconazole, thiabendazole, and thiophanate-methyl. [30]

For the pesticide analysis, soil, sediment and water samples were collected and stored according to Filizola et al. [31] and CETESB [32] and analyzed within 48 hours after collection in a laboratory accredited for this type of analysis by IN METRO (National Institute of Metrology, Quality and Technology). For soil samples, approximately 2 kg of soil were collected from the topsoil up to 20 cm deep at 5 to 10 m from the riverbank in a composite sample. The samples were packed in plastic bags in an ice-cooled environment until they were prepared for the laboratory analysis. For sediment samples, approximately 2 kg of sediment were collected from the surface layer at 5 to 10 m from the riverbank in a composite sample using a modified Petersen stainless steel collector. This distance from the margin chosen for collection varied according to river depth, which changes considerably depending on the time of year. The samples were stored in decontaminated polyethylene bottles in an ice-cooled environment until arrival for laboratory preparation.

The water samples were collected before sediment samples on the surface layer of the water body at 5 to 10 m from the riverbank due to the large difference in river depth at different times of collection. Simple sampling was performed, and the samples were stored in new and refrigerated 500 mL amber flasks until preparation in the laboratory.

Preparation of water, soil, and sediment samples for analysis

The sediment and soil samples were prepared for analysis by extraction using the modified QuEChERS method. The procedure of the modified QuEChERS method uses an acidified acetonitrile extraction solvent; for the partition step, the salts were magnesium sulfate and sodium chloride. After the addition of salts, the tubes were agitated and centrifuged. The extracts were cleaned by dispersive solid phase extraction (d-SPE). Magnesium sulfate, octadecylamine sorbents (C18) and secondary primary amine (PSA) were used for the stage of d-SPE. The extracts were then agitated, centrifuged, and filtered. Before analysis by UHPLC-MS/MS, the samples were diluted five times in ultrapure water. [33]

Solid phase extraction (SPE) was used for pesticide analysis of water samples. For the SPE procedure, Oasis[®] HLB cartridges were used. 100 mL of sample were percolated and eluted with the acidified mixture of solvents MeOH:MeCN (1:1, v/v). Before the chromatographic injection, the samples were diluted twice in ultrapure water. [34]

Identification of pesticides by Waters UHPLC-MS/MS (USA).

The analyses were performed by ultra-high efficiency liquid chromatography coupled with UHPLC-MS/MS series mass spectrometry (ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry).

The samples were analyzed by the Waters UHPLC-MS/MS system (USA) equipped with liquid chromatograph, Xevo TQ triple quadrupole type MS detector, electro nebulizer ionization interface/source, peak nitrogen generator, solvent controller system (binary pump system) for high pressure gradient operation, Acquity UPLC[®] BEH C18 (50 × 2.1 mm, 1.7 μm) analytical column of Waters (USA), and data acquisition system through the *MassLynx* 4.1 software (Waters, USA). Monitoring of selected reactions was used for the quantification and identification of analytes.

The mobile phase was (A) water:methanol (98:2, v/v) and (B) methanol, both containing 5 mmol.L⁻¹ of ammonium formate and 0.1 % formic acid (v/v), with 0.225 mL min⁻¹ and 10 μL of injection volume. Gradient elution mode (time, min) (% A, % B) was used [(0, 95, 5), (0.25, 95, 5), (7.75, 5, 95), (8.5, 5, 95), (8.51, 95, 5), (10, 95, 5), respectively]. [30]

The calibration curves were prepared in the solvent and in the white extract of the matrix with adequate linearity and coefficient of determination values greater than 0.99.

Table 3 shows the limit of quantification (LOQ) and limit of detection (LOD) for water analysis with satisfactory precision, recovery between 70 and 110 %, and relative standard deviations below 19.7 %. For soil and sediment analyses, the recovery values were between 70 and 120 %, the relative standard deviations below 20 %. The limit of quantification (LOQ) and limit of detection (LOD) are described in the discussion section.

Results and discussion

Pesticides in soil and sediments

After analysis, the results of sediment samples in all campaigns were below the LOD (limit of detection) and LOQ (limit of quantification). Therefore, the active ingredients were not considered to be present in sediment samples. Regarding the results of soil collection, all results found in campaigns C1 and C2 are below the LOD and LOQ. Therefore, we considered that the active principles were not present in soil samples.

For both soil and sediment samples in C1, the LOD and LOQ values were 0.003 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ and 0.008 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$, respectively, for all pesticides studied, except for simazine, whose LOD and LOQ values were 0.005 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ and 0.017 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$, respectively. In C2, the LOD and LOQ values were 0.003 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ and 0.008 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$, respectively, for all pesticides studied, except for simazine, difenoconazole, metconazole, and tebuconazole, whose LOD and LOQ values were 0.005 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ and 0.017 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$, respectively. In C3 and C4, the LOQ and LOD values were 0.003 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ and 0.008 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$, respectively, for all pesticides studied.

In the soil, the active principles propiconazole and tebuconazole were found in C3 at collection points P4 and P5. We verified that in these points there was no riparian forest protecting the bed of the Formoso River, which may be one of the factors that led to contamination. In P4, propiconazole was detected at a value lower than the LOQ. Tebuconazole in P4 was detected at a concentration of 0.009 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$, and in P5 with a value lower than the LOQ. In C4, the only active ingredient detected in the soil was tebuconazole, and in P5 it had a value below the LOQ. The use of pesticides for pest control is common in modern agriculture. Some of these pesticides enter the soil and thus the crop. [35]

Thus, there is concern on biological resources regarding the use of pesticides, since the impacts of these substances on soil microorganisms are unknown. [36, 37] According to Zilli et al [36], the effects of herbicides on microorganisms can be significant and negative, causing imbalance in the soil. According to Zhang et al [35], the loss of biodiversity inhibits the degradation of pesticides, leading to a greater absorption by crops. Pesticides can be stressors of soil microbiota, causing effects on soil abundance, function, and diversity. [37]

Pesticides in water

After the results of water analysis, some active principles were not detected (ND), namely cyanazine, difenoconazole, terbuthylazine, and thiabendazole, according to Table 3.

C3 was the campaign that most observed the presence of pesticides as contaminant in the water of the Formoso River in the study region. At that time, the river was low, which allowed the concentration of substances in water and may justify the presence of a greater number of substances in this campaign. The river flow and depth varied greatly according to collection time. The flow rate in P1 varied from $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in C3 (dry period) to $55 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in C4 (rainy period); the depth varied from 233 cm to 414 cm in these two campaigns.

In P5, for example, the river flow varied from $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in C3 (dry period) to $9 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in C4 (rainy period); the depth varied from 158 cm to 249 cm in these two campaigns.

Pesticides have been detected more frequently where river flow and depth are lower, and there may have been a concentration of them, making the dry period critical for the biodiversity of the aquatic environment.

Amethryn was found in Formoso River only in C3, from P2 to P6, with values below the LOQ for this substance, which is $0.020 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Propiconazole, epoxiconazole, metconazole, and tebuconazole were also found only in C3. This campaign, carried out in the dry period, coincided with the end of the official window of soybean harvesting for seed production in tropical floodplains. Contamination by these active ingredients was already found at P1 before the river passes through the agricultural project, indicating that the contamination occurs even before the influence of the project.

The concentration of epoxiconazole at P1 was $0.061 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and decreased in river water up to P4, since at P5 it was no longer detected. Metconazole was detected at P1 and P2 below the LOQ ($0.020 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) of this substance. By evaluating the results for propiconazole, there was a decrease in water concentration along the river from P1 ($0.091 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) to P4 ($0.023 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). Tebuconazole and tetraconazole were found along the river from P1 to P5 at high concentrations: tebuconazole in P1 ($0.175 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) and P2 ($0.185 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), and tetraconazole concentrations reached $0.118 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ in P2. Tebuconazole, besides being found in the soil in this same C3 at P4 and P5, it was found in C4 in water at P3 and P4 ($< \text{LOQ}$) and P5 ($0.020 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

In C1, at the same points, it was found below the LOQ for this substance ($0.020 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). Simazine was detected at P4 in C3. Carbendazim alone was not found in C1 (rainy period). It is important to note that contamination by this active ingredient started only in the agricultural project region (P2), with concentrations that reached $0.049 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ at P4 in C2.

Atrazine is a risky active ingredient because it was present in all campaigns and at all collection points. The contamination by this substance is found in all points and all campaigns in Formoso River, if we consider the region studied, having reached contamination values in C3 of $0.286 \mu\text{g.L}^{-1}$ (P4) and $0.238 \mu\text{g.L}^{-1}$ (P5).

After data analysis, the most critical points of contamination are P4 and P5, since they are points where most active ingredients have been found in water and in the soil on the riverbank. At this point, we noticed the absence of riparian forest and the headquarters of a farm was close to the riverbank of the Formoso River.

The Tocantins-Araguaia Basin has suffered several impacts related to land use and occupation. Environmental disorders exist mainly due to the lack of riparian forest, which consequently leads to siltation, flooding, environmental and climatic imbalance, loss of water quality and soil nutrients, and the reduction of fishing activity. Vegetation has been replaced by plantations and pastures. ^[14] It is important to clarify that the tendency of pesticides to be carried in water, soil and air depends on the physicochemical properties of the compound, which are relevant for its interaction with the environment and to facilitate the understanding of destination routes and the transport of each compound. ^[5, 11, 12, 14, 38] The presence of a pesticide in water, soil or sediment can be understood based on its physicochemical characteristics, which influence its environmental behavior, as Table 4 shows.

By analyzing the data presented in Table 4, we can state that amethryn is moderately soluble in water, although it has persistence in this medium, with a high mobility and medium persistence in soil. When we evaluated the environmental behavior of the active ingredient atrazine, we observed that it has a low aqueous solubility (Table 4) based on its physicochemical properties, and a moderate persistence in water. It has mobility in the soil, persistence in soil, and a moderate degradation in sediment.

Water solubility is one of the most important characteristics, as it indicates the tendency of the compound to be removed from the soil. This removal may be by surface runoff or leaching. The solubility value evidences the probability of a pesticide reaching water bodies. Having a high solubility value does not imply a greater mobility in the soil. Therefore, in addition to having a high solubility, the pesticide also needs to have a high mobility, which can be obtained with values of the partition coefficient octanol/water (K_{ow}).

[14]

Partition coefficient or octanol/water distribution (K_{ow}) measures the hydrophobic/hydrophilic character of a molecule. It allows predicting the accumulation of pesticides in aquatic and terrestrial environments. In environments with a high content of organic matter, lipophilic interactions are favored.^[14]

Table 4 shows that the pesticides amethryn, atrazine, carbendazim and simazine have a low tendency to bioaccumulate, while epoxiconazole, metconazole, propiconazole, tebuconazole, and tetraconazole have a high bioaccumulation tendency.

Although some pesticides found in the waters of the Formoso River present a low water solubility and do not have persistence characteristics in this medium, they were quantified in the water of Formoso River. This can be explained by its transport potential dissolved in water associated with the sediment indicated by the GOSS method (Table 5).
[38]

The GOSS method is a potential contamination model used to predict possible contamination of surface waters by pesticides in relation to those that can be transported through their dissolution in water and those transported to surface waters associated with suspended sediments in the water body.^[14]

By analyzing the properties for the GOSS method, most pesticides present a high potential for contamination associated with sediment transport, as well as a high potential for dissolved transport in water, representing a high risk of contamination for surface waters.^[14] Surface runoff is the process by which water does not infiltrate into the soil; it flows into rivers during rainfalls or shortly after, and thus reaches the surface water. In both cases, soil type, preservation of vegetation cover, riparian forest, agricultural management, relief slope, and incidence of rainfalls interfere in the process.^[14, 40]

It is worth noting that, although some active principles were not detected during the monitoring period and others were not found in all campaigns, this sporadic detection or non-detection does not indicate that these substances are not contaminating the water body, since, according to the GOSS method, all have potential transport to the water body.

Although rainfall favors transport by surface runoff, it also increases river flow, causing less sediment deposition and greater dilution.^[14] The detection of pesticides in natural (uncontrolled) environments is difficult because several dynamic processes are involved in these environments (dilution, dispersion, decomposition, hydrolysis, photolysis).^[5]

The application of pesticides often follows a seasonal regime that results in increased concentrations of these compounds in the period of the first rainfalls and at the end of this period. ^[41] The effects of dilution and low solubility of pesticides in water are responsible for their low concentration. However, after intense rainfalls, high concentrations may occur if high doses have been applied. ^[42] All the active ingredients analyzed in this study are authorized in Brazil. ^[43] Some of the active ingredients found are not authorized for use by the European Union, such as amethryn, atrazine, carbendazim, propiconazole, simazine. ^[39]

The Resolution no. 357 of March 17, 2005, of CONAMA ^[44] established for Class 2 waters limit values only for atrazine, simazine, and tebuconazole ($2.0 \mu\text{g.L}^{-1}$, $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ and $180 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectively). ^[44] The MH Ordinance no. 05 of September 28, 2017, (Consolidation MH Ordinance no. 2,914 of December 12, 2011, of ANVISA - National Health Surveillance Agency) does not establish values for the pesticides found. ^[45]

The values found for atrazine, simazine and tebuconazole are within those established by the Brazilian legislation. However, although these concentrations are not considered a risk to the health of living beings or to the environment, it cannot be affirmed that they do not cause damage to the maintenance of biodiversity, considering that the risk of a given pesticide depends on exposure level and exposure time. ^[46]

The European Community accepts as the maximum concentration the value $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ for any agrochemical in water intended for human consumption and $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for total waste. ^[47] The Brazilian legislation needs to be reformulated because, in addition to allowing pesticides that are not authorized for use in the EU, the tolerance limits are much higher. ^[8]

According to the toxicological classification of ANVISA, the active ingredient metconazole is considered extremely toxic, tetraconazole is highly toxic, and amethryn, atrazine carbendazim, epoxiconazole and simazine are medium toxic. Only tebuconazole is considered low toxic. ^[39] Therefore, no matter how low the level of concern about toxicity may be, the biodiversity will always be threatened by the action of substances external to the natural environment.

An acute exposure to a single concentration of pesticides may result in an immediate adverse effect on the organism, while two successive cumulative exposures equal to a single acute exposure may have little or no effect due to the organism's metabolism

between exposures or to the organism's acclimatization to the compound. The frequency of exposure also affects the toxicity of these chemical compounds. [48]

There are not many studies to compare with this work on the quantification of pesticides in different environmental compartments in the northern region of Brazil, more specifically in the Cerrado of Tocantins. The availability of existing information is greater for other regions, although still scarce. They report on places with biomes different from those of this study. The lack of information on quantitative data can be justified by the fact that there is no analytical infrastructure in the state of Tocantins to determine the levels of these substances, in addition to the logistics for sending samples to other regions. This is a difficulty for studies conducted in Tocantins.

Although the concentration of pesticide residues is often low and within the values recommended by the legislation for the protection of aquatic life and safety for humans, there are two mechanisms of absorption of pesticides within aquatic ecosystems, namely bioaccumulation and biomagnification, which increase the toxic potential. [46] The effects of an active ingredient can also be potentiated by the presence of others in a synergistic way. Studies on this issue and on the cumulative effects of pesticides are scarce. [5]

In view of the results obtained after the analyses, there is a serious risk to the biodiversity of the aquatic environment, since the concentration of this active ingredient may be much higher in fish, leading to a risk of contamination of the food chain, humans, or any other being that feeds on the organisms present in this aquatic environment.

The threat to the biodiversity of the Cerrado of Tocantins is rapidly increasing. The degradation of the cerrado biome is visible, and the population and agricultural expansion in the region are a fact.

Conclusion

Pesticides play an important role as contaminants due to the intensity and indiscriminate use that characterize their use in Brazil.

It was not possible to detect all active ingredients in the soil and sediment samples. However, these substances tend to contaminate surface water at different degrees and cause irreversible damage to different species, whether human and/or wild.

The concentrations of some active principles in water samples reached $0.285 \mu\text{g.L}^{-1}$ (atrazine), $0.185 \mu\text{g.L}^{-1}$ (tebuconazole), $0.118 \mu\text{g.L}^{-1}$ (tetraconazole), and $0.115 \mu\text{g.L}^{-1}$

(propiconazole). Even though the substances are found at low concentrations, it cannot be stated that the toxicity is low, since in these aquatic ecosystems we can observe bioaccumulation and/or biomagnification, which increase the toxic potential and may affect the biodiversity of the environment, as well as human health.

The degradation of water quality puts at risk the health of those who consume this resource. There is thus a need to adopt adequate and responsible mechanisms of protection and management of water resources for species conservation.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Federal University of Tocantins and the Postgraduate Program in Biodiversity and Biotechnology – BIONORTE, and the Environmental Chemistry and Biofuels Laboratory (LAPEQ-UFT). The present work was carried out with the support of the Coordination of Improvement of Higher Education Personnel Brazil - (CAPES) - Financing Code [001].

References

- [1] Dusabe, M. C., Wronski, T., Silva, G. S., Plath, M., Albrecht, C., Apio, A. (2019). Biological water quality assessment in the degraded Mutara rangelands, northeastern Rwanda. *Environ Monit Assess.* 191 (39),1-13.
- [2] Noojipady, P.; Morton, C. D., Macedo, Victoria, N. M.; Huang, C., Gibbs, K. H.; Bolfe, L. E. Forest carbon emissions from cropland expansion in the Brazilian Cerrado biome. *Environmental Research Letters*, n 2, v 12. p 1-11, **2017**.
- [3] Ganem, R. S.; Drummond, J. A.; Franco, J. L. A. Conservation policies and control of habitat fragmentation in the Brazilian Cerrado Biome. *Ambient. Soc.* v. 16, n. 3, p. 99-118, **2013**.
- [4] Rabelo, C. G.; Ferreira, M. E.; Araújo, J. V. G.; Stone, L. F.; Silva, S. C.; Gomes, M. P. Land use influence in the Cerrado biome water quality: a comparative study between watersheds in the Goiás State, Brazil *Revista Ambiente & Água, Taubaté*, v. 4, n. 2, p. 172-187, **2009**.

- [5] Vryzas, P. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, v 4, p 5-9, **2018**.
- [6] IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística -Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – LSPA- Available at: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria.html> Accessed 10 may 2020.
- [7] Rekow, L. Socio-Ecological Implications of Soy in the Brazilian Cerrado. **Challenges in Sustainability**, v. 7, n. 1, p. 7-29, 2019.
- [8] Bombardi, L. M. Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia /. - São Paulo: FFLCH - USP, 2017.
- [9] Schiesari, L.; Waichman, A.; Brock, T.; Adams, C.; Grillitsch, B. Pesticide use and biodiversity conservation in the Amazonian agricultural frontier. *Philosophical Transactions of the Royal Society, B* 368: 20120378, p. 01-09, **2016**.
- [10] Silva, V.; Mol, H.G. J.; Zomer, P.; Tienstra, M.; Ritsema, C. J. Geissen, V. Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. *Science of The Total Environment*. v. 653, p.1532-1545, **2018**.
- [11] Palma, P.; Köck-Schulmeyer, M.; Alvarenga, P.; Ledo, L.; Barbosa, I. R.; López de Alda, M.; Barceló, D. Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal). *Science of The Total Environment*, v. 488–489, p. 208-219, **2014**.
- [12] Loewy, R. M.; Monza, L. B.; Kirs, V. E.; Savini, M. E. Pesticide distribution in an agricultural environment in Argentina. *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, v.46, p. 662-70, **2011**.
- [13] Deknock, A.; Niels, D. T.; Houbraken, M.; Dominguez-Granda, L.; Nolivos, I.; Echelpoel, W. V.; Forio, M. A. E.; Spanoghe, P.; Goethals, P. Distribution of agricultural pesticides in the freshwater environment of the Guayas river basin (Ecuador). *Science of The Total Environment*, v. 646, p. 996-1008, **2018**.
- [14] Pereira, V. J.; Cunha, J. P. R.; Morais, T. P.; Ribeiro de Oliveira, J. P.; Morais, P. Physical-chemical properties of pesticides: concepts, applications, and interactions with the environment = Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos: conceitos, aplicações e interações com o ambiente. *Bioscience Journal*, v.32, p. 627-641, **2016**.

- [15] Shalaby, S. E. M.; El-Saadany, S. S.; Abo-Eyta, A. M.; Abdel-Satar, A. M.; Al-Afify, A. D. G.; Abd El-Gleel, W. M. M. Levels of pesticide residues in water, sediment, and fish samples collected from Nile River in Cairo, Egypt, *Environmental Forensics*, v. 19, n. 4, p. 228-238, **2018**.
- [16] Al-Omari, A., Farhan, I., Kandakji, T.; Jibril, F. Zarqa River pollution: impact on its quality. *Environ Monit Assess* v. **191**, n. 166, p. 1-21, **2019**.
- [17] Tundisi, J. G.; Shaskraba, M. Theoretical reservoir ecology and its applications. São Carlos: Brazilian Academy of Sciences International Institut of Ecology and Backhuuis Publishers, 1999. 585p.
- [18] Arias, E., M.; Lopez, P., E.; Martinez, C. E.; Simal G., J.; Mejuto, J.; and Garcia R. L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 123: p 247–260, **2008**.
- [19] Rebelo, R. M; Caldas, E. D. Environmental risk assessment of aquatic systems affected by pesticide use. *Química. Nova*, v. 37, n. 7, p. 1199-1208, **2014**.
- [20] Hüskes, R.; Levsen, K. Pesticides in the rain. *Chemosphere*, v.35, p. 3013-3024, **1997**.
- [21] SEPLAN- Secretaria do Planejamento e Orçamento – Governo do Estado do Tocantins– Perfil Do Agronegócio Tocantinense-Versão Final (P6), March **2016**.
- [22] ANA. Agência NACIONAL DAS Águas. Região Hidrográfica do Tocantins-Araguaia. Available at: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/planejamento/planoderecursos/Tocantins-Araguaia.aspx>>. Access in: August 8. 2018.
- [23] Magalhães Filho, L. N. L. ; Figueroa, F. E. V. ; Ambrosio, L. D. ; Rezende, C. S. A. ; Oliveira, R. M. de . **Characterization of water users Formoso River's Basin -TO**. *Engenharia ambiental (online)* , v. 12, p. 185-199, **2015**.
- [24] Rekow, L. Socio-Ecological Implications of Soy in the Brazilian Cerrado," *Challenges in Sustainability*, **Librello publishing house**, v.7, n. 1, p. 7-29, **2019**.
- [25] SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. Boletim de qualidade de água- Boletim 2017. Available at: <https://semarh.to.gov.br/diretorias/diretoria-de-planejamento-e-recursos-hidricos/boletim-de-qualidade-de-agua/-/boletim-anual-2017-/> Accessed 01 may 2019.
- [26] SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. Boletim de qualidade de água- Boletim Trimestral 1/2018a. Available at: <https://central3.to.gov.br/arquivo/416996/>. Accessed 01 de may 2019.

- [27] SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. Boletim de qualidade de água- Boletim Trimestral 2/2018b. Available at: <https://central3.to.gov.br/arquivo/412019/>. Accessed 01 de may 2019.
- [28] SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. Boletim de qualidade de água- Boletim Trimestral 3/2018c. Available at: <https://central3.to.gov.br/arquivo/416998/>. Accessed 01 de may 2019.
- [29] SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. Boletim de qualidade de água- Boletim Trimestral 4/2018d. Available at: <https://central3.to.gov.br/arquivo/427447/>. Accessed 01 de may 2019.
- [30] Kemmerich, M. Resíduos de agrotóxicos em ameixa, maçã, pera e pêsego: desenvolvimento de métodos de análise e monitoramento. 2017. 140f. Ph. D. Thesis. University Federal of Santa Maria, 2017.
- [31] Filizola, E. F.; Gomes, M. A. F.; Souza, M. D. Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2016.
- [32] CETESB- Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão; Márcia Janete Coelho Botelho; Maria Inês Zanolli Sato; Marta Condé Lamparelli. - São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.
- [33] Prestes, O. D.; Friggi, C. A.; Adaime, M. B.; Zanella, R. QuEChERS - A modern sample preparation method for pesticide multiresidue determination in food by chromatographic methods coupled to mass spectrometry. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p.1620-1634, **2009**.
- [34] Donato, F. F.; Martins, M. L.; Munaretto, J. S.; Prestes, O. D.; Adaime, M. B.; Zanella, R. Development of a Multiresidue Method for Pesticide Analysis in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Determination by Gas and Liquid Chromatography with Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry. *JBCS*, v. 26, n. 10, p. 2077-2087, **2015**.
- [35] Zhang, M.; Liang, Y.; Song, A.; Yu, B.; Zeng, X.; Chen, M.; Yin, H.; Zhang, X.; Sun, B.; Fan, F. Loss of soil microbial diversity may increase insecticide uptake by crop. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 204, p. 84-91, **2017**.
- [36] Zilli, J. E.; Smiderle, O. J.; Neves, M. C. P.; Rumjanek, N. G. Microbial population in soil cultivated with soybean and treated with different herbicides in cerrado area of Roraima. *Acta Amazonica*, n. 2, v. 37, p. 201-212, **2007**

- [37] Karas, P. A.; Baguelin, C.; Pertile, G.; Papadopoulou, E. S.; Nikolaki, S.; Storck, V.; Ferrari, F.; Trevisan, M.; Ferrarini, A.; Fornasier, F.; Vasileiadis, S.; Tsiamis, G.; Martin-Laurent, F.; Karpouzas, D. G. Assessment of the impact of three pesticides on microbial dynamics and functions in a lab-to-field experimental approach. *The Science of the total environment*. v. 637-638, p. 636-646, **2018**.
- [38] Mwema, F.; Niels, H.; Alice, S. PestTox: An object oriented model for modeling fate and transport of pesticides in the environment and their effects on population dynamics of non-target organisms. *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 166, p. 1-11, 2019.
- [39] PPDB -THE PESTICIDE PROPERTIES DATABASE Other product constituents Insecticides -Herbicides-Fungicides. University of Hertfordshire, funded by UK National Sources and the EU-funded FOOTPRINT project. 2018. Available at: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/118.htm#trans>. Access in: April 8, 2019.
- [40] Dellamatrice, P. M.; Monteiro, R. T. R. Main aspects of the pollution in Brazilian rivers by pesticides. *R. Bras. Eng. Agric. Ambiental*, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.
- [41] Kuivila, K. M.; Hladik, M. L. Understanding the occurrence and transport of current-use pesticides in the San Francisco. Estuary, Watershed. *Estuary & Watershed*, v. 6, article 2, **2008**.
- [42] Dores, E. F. G. C.; Lamonica-Freire, E. M. Aquatic environment contamination by pesticides. Case study: water used for human consumption in Primavera do Leste, Mato Grosso - preliminary analyses. *Química Nova*, v.24, p. 27-36, **2001**.
- [43] ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária- Lista de ingredientes ativos com uso autorizado e banidos no Brasil, 2017. Available at: portal.anvisa.gov.br/rss/-/asset_publisher/Zk4q6UQCj9Pn/content/id/3197746. Access in: April 16, 2019.
- [44] BRASIL - Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Resolução N.º 357 de 17 de November de 2005: que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.
- [45] BRASIL – ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária- Portaria MS Nº 05, de 28-09-2017 - Consolidação Portaria MS Nº 2.914, de 12-12-2011 que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2017.

- [46] Upadhi, F; Wokoma, O.A.F. Examination of Some Pesticide Residues in Surface Water, Sediment and Fish Tissue of Elechi Creek, Niger Delta, Nigeria Research Journal of Environmental and Earth Sciences, n. 4, v. 11, p. 939-944, **2012**.
- [47] Armas, E. D.; Monteiro, R. T. R.; Antunes, P. M.; Santos, M. A. D. F.; Camargo, P. B. Spatial-temporal diagnostic of herbicide occurrence in surface waters and sediments of Corumbataí River and main affluents. Quimica Nova, v.30, p.1119-1127, **2007**.
- [48] Rand, G. M.; Petrocelli, S. R. Fundamentals of aquatic toxicology: methods and application. Washington, USA: Hemisphere Publishing, 1985. 666p.
- [49] Gama, A. F.; Oliveira, A. H. B.; Cavalcante, R. M. Inventory of pesticides and risk of chemical contamination of hydric resources in the semiarid cearense. Química Nova, v. 36, n. 3, p. 462-467, **2013**.
- [50] Martini, L. F. D.; Caldas, S. S.; Bolzan, C. M.; Bundt, A. C.; Primel, E. G.; Avila, L. A. Risk assessment of surface and groundwater contamination by the rice pesticides. Cienc. Rural, v.42, n.10, p.1715-1721, **2012**.
- [51] SEPLAN- Secretaria do Planejamento e Orçamento – Governo do Estado do Tocantins– **Base de Dados Geográficos do Estado do Tocantins-** 2012, Available at: <http://www.sefaz.to.gov.br/zonamento/bases-vetoriais/base-de-dados-geograficos-do-tocantins-atualizacao-2012/> Access in: May 28, 2019.

Simazine	122-34-9	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	Triazine	Herbicide
Tebuconazole	107534-96-3	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	Triazole	Fungicide
Terbutylazine	5915-41-3	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	Triazine	Herbicide
Tetraconazole	112281-77-3	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ F ₄ N ₃ O	Triazole	Fungicide
Thiabendazole	148-79-8	C ₁₀ H ₇ N ₅ S	Benzimidazole	Fungicide
Thiophanate-methyl	23564-05-8	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂	Benzimidazole	Fungicide

Table 2- Location of sample collection points in the Formoso River, TO

Collection point	Coordinates	
	S	W
1	12° 45' 45.48"	49° 38' 46.76"
2	11° 58' 40.76"	49° 42' 21,21"
3	11° 55' 29.74"	49° 42' 2.71"
4	11° 51' 47.93"	49° 45' 36.56"
5	11° 47' 53.00"	49° 45' 53.29"
6	11° 44' 4.08"	49° 43' 34.12"
7	11° 40' 45.18"	49° 38' 59.21"

Table 3- Results obtained from concentrations of active ingredients studied in water ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

Pesticides	LOD	LOQ	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	LOD	LOQ	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
C1										C2								
Amethryn	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	0.006	0.020	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.027	0.023	0.020	0.026	0.006	0.020	0.022	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND
Carbendazim	0.024	0.080	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	<LOQ	0.029	0.049	<LOQ	<LOQ	ND
Cyanazine	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difenoconazole	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Epoxiconazole	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metconazole	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propiconazole	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Simazine	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tebuconazole	0.006	0.020	ND	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbutylazine	0.006	0.040	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tetraconazole	0.012	0.040	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.012	0.040	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiabendazole	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Continued...

Pesticides	LOD	LOQ	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	LOD	LOQ	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
C3										C4								
Amethryn	0.006	0.020	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	0.006	0.020	0.080	0.175	0.154	0.286	0.238	0.202	0.116	0.006	0.020	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Carbendazim	0.006	0.020	ND	ND	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	0.006	0.020	ND	<LOQ	0.034	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ
Cyanazine	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difenoconazole	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Epoxiconazole	0.006	0.020	0.061	0.067	0.025	<LOQ	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metconazole	0.006	0.020	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propiconazole	0.006	0.020	0.091	0.115	0.039	0.023	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Simazine	0.006	0.020	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tebuconazole	0.006	0.020	0.175	0.185	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	0.020	<LOQ
Terbutylazine	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tetraconazole	0.006	0.020	0.068	0.118	0.065	0.053	<LOQ	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiabendazole	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	0.020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Label: P1- Point 1, P2 -Point 2, P3- Point 3, P4-Point 4, P5- Point 5, P6- Point 6, P7- Point 7, C1 – Campaign 1, C2 – Campaign 2, C3 – Campaign 3, C4 – Campaign 4; ND – Not detectable.

LOQ- Limit of quantification, LOD- Limit of detection

Table 4- Environmental behavior of the studied pesticides ^[39]

Environmental behavior	Label	Amethryn	Atrazine	Carbendazim	Cyanazine	Difenoconazole	Epoxiconazole	Metconazole	Propiconazole	Simazine	Tebuconazole	Terbuthylazine	Tetraconazole	Thiabendazole	Thiophanate-methyl
Solubility in water	1.Low 2. Moderate 3. High	2	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	2	1	1
Mobility in the ground	1.Low 2. Moderate 3. High	3	2	2	2	1	1	1	1	2	1	3	1	1	2
Persistence in soil	1.Persistent 2.More persistence 3. Not persistent	2	2	2	3	1	1	2	2	2	2	2	2	1	3
Hydrolysis in water	1.Persistent 2.More persistence 3. Not persistent	1	2	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1	2
Sediment degradation	1.Fast 2.Moderate 3. Slow 4. Stable	-	2	2	2	4	3	4	4	4	3	2	3	1	1
Tendency to bioaccumulation	1.Low 2. Moderate 3. High	1	1	1	1	3	3	3	3	1	3	3	3	1	1
Volatility	1.Non-Volatile 2.Modal Volatility 3.High volatility	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Label: (-) Not detectable

Table 5 - Results obtained with the GOSS method to evaluate the potential for surface water contamination of the studied pesticides ^[49,50]

	Transport potential associated with sediment	Transport potential dissolved in water
Low potential	amethryn, thiophanate-methyl	
Average potential	atrazine, simazine, tebuconazole	
High potential	carbendazim, cyanazine, Difenoconazole, epoxiconazole, metconazole, propiconazole, tetraconazole, thiabendazole	Amethryn, methyl thiophanate, atrazine, simazine, tebuconazole, carbendazim, cyanazine, Difenoconazole, epoxiconazole, metconazole, propiconazole, tetraconazole, thiabendazole

CAPÍTULO 2

ARTIGO 2

DETERMINAÇÃO DE CARBAMATOS E TIOCARBAMATOS NA ÁGUA, SOLO E SEDIMENTOS DO RIO FORMOSO, TO-BRASIL

RESUMO

Considerando o aumento da produção agrícola no Brasil, o uso de pesticidas para essa produção e que não existem estudos sobre pesticidas na região, a presença de carbamatos e tiocarbamatos foi investigada em diferentes compartimentos ambientais do rio Formoso, TO-Brasil, por UHPLC-MS / MS. As coletas foram realizadas nas margens deste rio, na área de influência do projeto agrícola. Os princípios ativos não foram encontrados nas amostras de solo e sedimentos, apenas o princípio propoxur foi encontrado na água, atingindo valores de até 0,025 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Verificou-se que a biodiversidade da Cerrado do Tocantinense está ameaçada, porque, embora apenas uma das substâncias pesquisadas, o propoxur e seus derivados, tenha sido detectada, são substâncias de alta toxicidade e tendência a contaminar as águas superficiais e subterrâneas em graus e variados causando danos irreversíveis a diferentes espécies.

PALAVRAS-CHAVE: agrotóxicos • compartimentos ambientais • rio Formoso • Tocantins

GUARDA, P. M.; PONTES, A. M. S.; DOMICIANO, R. S.; GUALBERTO, L. S.; MENDES, D. B.; GUARDA, E. A.; DA SILVA J. E. C. Determination of Carbamates and Thiocarbamates in Water, Soil and Sediment of the Formoso River, TO, Brazil. Chem. Biodiversity, v. 17, 2020, e1900717 <https://doi.org/10.1002/cbdv.201900717>

ARTICLE 2
(Formatação da revista)

Determination of carbamates and thiocarbamates in water, soil and sediment of the Formoso River, TO-Brazil

Patricia M. Guarda^{a*}, Antonina M. S. Pontes^a, Raquel de S. Domiciano^a, Larissa da S. Gualberto^a, Danylo B. Mendes^a, Emerson A. Guarda^a and José E.C. da Silva^a

^a Environmental Chemistry and Biofuels Laboratory, Federal University of Tocantins, 77001-090 Palmas - TO, Brazil

patriciaguarda@uft.edu.br*

Considering the increase in agricultural production in Brazil, the use of pesticides for this production, and that there are no studies on pesticides in the region, the presence of carbamates and thiocarbamates was investigated in different environmental compartments of the Formoso River, TO-Brazil, by UHPLC-MS/MS. The collections were made on the banks of this river, in the area of influence of the agricultural project. The active principles were not found in the soil and sediment samples, only the propoxur principle was found in the water, reaching values of up to 0.025 µg.L⁻¹. It was found that the biodiversity of the Tocantinense savannah is under threat, because even though only one of the substances surveyed, propoxur and its derivatives, has been detected, they are substances of high toxicity and tendency to contaminate surface and groundwater to varying degrees and irreversible damage to different species.

Keywords: pesticides • environmental compartments • Formoso River • Tocantins

Introduction

The state of Tocantins, located in the Cerrado of Brazil, is home to large agricultural frontier regions and the conversion of natural habitats to agriculture, potentially susceptible to environmental impacts, due to its enormous biodiversity. These frontiers are concentrated today in environments that are beginning to suffer the effect of land management and its harmful effects, such as the increasing use of pesticides, and therefore deserve greater attention from actions and regulations to control the use of these substances.^[1]

The Cerrado is the second largest biome in Brazil and its biological diversity is recognized as the richest savannah in the world. In this space are the sources of the largest hydrographic basins in South America (Amazonas/Tocantins, São Francisco and Prata), which favor this biodiversity.^[2]

This biome is increasingly undergoing changes with the intensification of livestock and agriculture. After the Atlantic Forest, the cerrado was the biome that suffered most from human occupation.^[3] Based on these observations and on the social, economic and environmental importance of the Cerrado Tocantinense, there is a need for quantitative studies of the relationship between the expansion of the agricultural frontier and the environmental impacts that have occurred and occur significantly in this region, with a view to subsidizing mitigation actions.

The growth of agriculture in the Cerrado of Tocantinense also increases the consumption of pesticides. This increase is not just in the quantity used, but in the variety of substances, in the most different types of crops, which poses a danger to all the biological diversity that still exists.

The reality of pesticide consumption in Tocantins is similar to other states with high agricultural production, between 3.91 and 7.54 kg per hectare, being the state of the northern region of the country that consumes most of this type of substances.^[4]

The environmental impacts on the soil, water and its microbiota, caused by the use of pesticides, are mainly related to the time their residues remain in these compartments, above what is necessary to carry out their action. The fate of pesticides in the environment is governed by retention, transformation and transport processes, and by interactions between these processes.

Some types of pesticides, when remaining in the environment or reaching the aquatic environment, pose risks to animal species due to their toxicity and possibility of bioaccumulation along the food chain.^[5]

In agricultural areas, the main concern is the contamination of water resources with pesticide residues, and the main mechanism to assess the impact on health and the environment is the monitoring of water quality. As chemical analyses require a large financial investment, studies of physical-chemical properties accompanied by the use of risk assessment models are alternatives used to assess the risk of contamination in large agricultural areas.^[6] Once the active ingredient has been determined, it is possible through its chemical structure to determine the dynamics of the pesticide in the environment, including its mobility and degradability.^[7]

The results of these studies are usually presented in the form of indexes and numerical ranges, such as the criteria of the U.S. Environmental Protection Agency (EPA), the groundwater vulnerability index (GVI), and the GOSS method, which are the criteria for assessing the potential for surface water contamination. With these indexes, pesticides are classified as high and low potential for contamination due to transport associated with sediments or dissolved in water. This is a usual approach in studies in Brazil.^[8]

The Formoso River Irrigation Project is located within the tropical floodplain in the extreme west of the Bananal Basin, characterized by a low altitude flat area, in the municipality of Formoso do Araguaia, southwest region of the state of Tocantins. It is considered the largest irrigated flood type rice project in the world, in a continuous area, with a sub-flood system, for the production of certified soybean in the dry period.^[9,10]

Cultivation of crops near river basin regions is a risk factor for the quality of water resources. The Formoso River is surrounded by agricultural land. A large quantity of chemicals (fertilizers and pesticides) are used in these areas. These substances can enter the wetland through flowing water and underground channels and can lead to their contamination, therefore, considering the possibility of pesticide contamination in the different environmental compartments of this river, the importance of this work is evident. There are no studies in this region or in this river on the subject, nor studies that measure the real quantity of any type of pesticide in the environment.

This study presents the results of the analysis of the substances, carbaryl, carbofuran, chlorpropham, methomyl and propoxur, molinate and thiobencarb, presented in Table 1, and served as a preliminary study of evidence of contamination in the Formoso River, in the region of an agricultural project, providing a more realistic and accurate diagnosis of the environmental quality situation of this river, since only 0.1 % of the pesticide applied reaches the target pest, the rest can go into the water, air, and river sediment.^[11]

The pesticides of the carbamate and thiocarbamate classes that are presented in Table 1 were chosen for this study. The choice of these substances was based on the method available for the analysis, since there are no official and precise data on which pesticides are used in the region, which are one of the biggest problems in this type of analysis in Brazil.

Table 2 and 3 show some important chemical physical properties in the dynamics of these pesticides in the environment as well as their ecotoxicology in aquatic environments.

Table 1. Chemical classification and use characteristics of the pesticides carbaryl, carbofuran, chlorpropham, methomyl, molinate, propoxur and thiobencarb.^[12]

	CAS	Chemical formula	Chemical Classification	Usage characteristic
Carbaryl	63-25-2	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	Naphthyl methylcarbamate	Insecticide
Carbofuran	1563-66-2	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂	Benzofuranyl methyl carbamate	Insecticide, cupincide
Chlorpropham	101-21-3	C ₁₀ H ₁₂ ClNO ₂	Carbamate	Herbicide
Methomyl	16752-77-5	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	Methyl Oxymarbamate	Insecticide, acaricide
Molinate	2212-671	C ₉ H ₁₇ NOS	Thiocarbamate	Herbicide
Propoxur	114-26-1	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	Fenille methylcarbanate	Insecticide
Tiobencarb	28249-77-6	C ₁₂ H ₁₆ ClNOS	Thiocarbamate	Herbicide

Table 2. Physical and chemical properties of the studied pesticides.^[5, 13-18]

	Carbaril	Carbofurano	Metomil	Clorprofam	Propoxur	Molidato	Tiobencarbe
S_w (mg.L⁻¹)	9,1	322	5,5x10 ⁴	110	1,8x10 ³	1,1x10 ³	16,7
K_{oc} (mL.g⁻¹)	300	86,5	72	470	30	190	530
DT₅₀ soil (dias)	16	29	7	7,3	79	28	21
DT₅₀ Water (dias)	12 ^h	37	Stable	Stable	180	365	Stable
DT₅₀ sediment (dias)	5,8	9,7	2	35,4	3,7	61 ^d	94,9
K_H (Pa.m³.mol⁻¹)	9,2x10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻⁵	2,1x 10 ⁻⁶	4,7 x10 ⁻²	1,50x10 ⁻⁴	6,87x10 ⁻¹	3,68 x10 ⁻²
Log K_{ow}	2,36	1,8	0,9	3,76	0,14	2,86	4,23
PV (mPa)	4,16x10 ⁻³	8 x 10 ⁻³	0,72	24	1,3	500	2,19

Table 3 Ecotoxicity of pesticides found in the monitoring of Formoso river waters.^[16]

Identification	Effective and lethal concentration	Ecotoxicity
Carbaryl	Algae EC ₅₀ 0.6 mg.L ⁻¹	Moderate
	Fish LC ₅₀ 2,6 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic plants EC ₅₀ 13,7 mg.L ⁻¹	Low
	Aquatic invertebrates EC ₅₀ 0,0064 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic crustaceans LC ₅₀ 0.0057 mg.L ⁻¹	High
	Animals in the sediment LC ₅₀ 0.13 mg.L ⁻¹	Moderate
Carbofuran	Algae EC ₅₀ 6,5 mg.L ⁻¹	Moderate
	Fish LC ₅₀ 0,18 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic invertebrates EC ₅₀ 0,0094 mg.L ⁻¹	High
Chorpropham	Algae EC ₅₀ 1,65 mg.L ⁻¹	Moderate
	Fish LC ₅₀ 7,8 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic plants EC ₅₀ 1,07 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic invertebrates EC ₅₀ 3,7 mg.L ⁻¹	Moderate
Methomyl	Algae EC ₅₀ >100 mg.L ⁻¹	Low
	Fish LC ₅₀ 0,63 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic invertebrates EC ₅₀ 0,0076 mg.L ⁻¹	High
	Aquatic crustaceans LC ₅₀ 0.036 mg.L ⁻¹	High
	Animals in the sediment LC ₅₀ 0.036 mg.L ⁻¹	High
Propoxur	Fish LC ₅₀ 6,2 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic invertebrates EC ₅₀ 0,15 mg.L ⁻¹	Moderate
	Animals in the sediment LC ₅₀ 38,1 mg.L ⁻¹	Moderate
Molidate	Algae EC ₅₀ 0.50 mg.L ⁻¹	Moderate
	Fish LC ₅₀ 16 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic plants EC ₅₀ 7,7 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic invertebrates EC ₅₀ 14,9 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic crustaceans LC ₅₀ 1,8 mg.L ⁻¹	Moderate
Tiobencarb	Algae EC ₅₀ 0.017 mg.L ⁻¹	Moderate
	Fish LC ₅₀ 0,98 mg.L ⁻¹	Moderate

Aquatic plants EC ₅₀ 0,99 mg.L ⁻¹	Moderate
Aquatic invertebrates EC ₅₀ 1,1 mg.L ⁻¹	Moderate
Aquatic crustaceans LC ₅₀ 0,37 mg.L ⁻¹	Moderate

Algae EC₅₀ (72h), Fish LC₅₀ (96h), Aquatic plants EC₅₀ (7 days), Aquatic invertebrates EC₅₀ (48h), Aquatic crustaceans LC₅₀ (96h), Animals in the sediment LC₅₀ (96h).

Results and Discussion

All results found in the determination of the soil and sediment matrices were below these detection limits of the method (LOD), so it was considered that the active principles were not present in these soil and sediment samples. The LOD and quantification limits (LOQ) of the method, in $\mu\text{g.Kg}^{-1}$, for all pesticides in the C1, C2, C3 and C4 collections were $0.003 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ and $0.008 \mu\text{g.Kg}^{-1}$, respectively, with the exception of C2 for chlorpropan and molinate which was $0.010 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ and $0.033 \mu\text{g.Kg}^{-1}$, and for propoxur of $0.050 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ and $0.017 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ respectively. In C4 for methomyl the LOD and LOQ of the method was $0.025 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ and $0.083 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ for soil and sediment samples.

For the water samples the results obtained from the concentrations of the pesticides studied, in $\mu\text{g.L}^{-1}$, are presented in Table 4.

Table 4 Results obtained from studied pesticide concentrations in water in $\mu\text{g.L}^{-1}$

Pesticides	LOD	LOQ	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Campaign 1									
Carbaryl	0.006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	0.006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpropham	0.006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Methomyl	0.006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propoxur	0.006	0.020	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.025	<LOQ	0.025	0.025
Molinate	0.012	0,040	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tiobencarb	0.006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Campaign 2									
Carbaryl	0.006	0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	0.006	0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpropham	0.006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Methomyl	0.060	0,200	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propoxur	0.006	0.020	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Molinate	0.012	0,040	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tiobencarb	0.006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Campaign 3									
Carbaryl	0.006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	0.006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpropham	0,012	0,040	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Methomyl	0,012	0,040	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propoxur	0,006	0,020	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND
Molinate	0.006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tiobencarb	0.006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Campaign 4									
Carbaryl	0,006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	0,006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpropham	0,012	0,040	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Methomyl	0,006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propoxur	0,006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Molinate	0,006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tiobencarb	0,006	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

After the analysis of carbamates and thiocarbamates present in the water of the Formoso River, only the active ingredient propoxur was detected in the monitoring period in campaigns 1, 2 and 3.

Carbamates are insecticides that are alternative to organochlorines.^[19] Among the several existing carbamates, propoxur and carbaryl analyzed in this work, are among the most used worldwide.^[20] They are less toxic than organophosphates, but the death rates in humans are higher, due to their being used in greater quantities, so the exposure to these substances is much higher.^[19]

Propoxur was introduced into the market in 1959 by Bayer under the name of Baygon®. It is used in fruit, vegetable, corn, soybean, rice and other crops, as well as in food storage areas, households and domestic animals.^[20-22]

The results of the first campaign (C1), carried out in the rainy season, where rice cultivation predominates in the region, were detected the propoxur active principle in all sample points. In points 4, 6, and 7, they were quantified at a concentration of 0.025 µg.L⁻¹.

In the second season (C2), the presence of this pesticide below the LOQ of the method was detected only in point 1. In the third marketing year during the dry season, it was detected in points 1, 2, 4 and 5, also below the LOQ of the method for this marketing year.

The fact that they were not detected does not mean that they are not present in the samples, as their concentrations may be below the Quantification Limit of the method used in the analysis. These limits, which are observed in table 3, are above the values acceptable by the Environmental Protection Agency (EPA) da União Europeia, which establishes the value of 0.01ng.L⁻¹ for the protection of aquatic life for any substance or mixture of substances present, meaning that the environmental risk cannot be excluded.^[23]

In Campaign 4, the rainy season, this active ingredient was not found at any point during the monitoring.

The differences between the results found in the campaigns in the rainy period (Campaigns 1 and 4) may be due to the time of the collection made in different stages of the culture cultivation (planting, development and harvest).

According to the physical and chemical properties of the active principles studied, none of them have a tendency to persist in the soil, except propoxur. As for degradation in sediment, the active principles studied degrade rapidly to moderately, corroborating the results found in this monitoring for the soil and sediment matrices.^[24]

Propoxur presents high mobility in the soil and medium persistence in it, which may justify its non-detection in this environmental compartment, as well as in the sediment, where it presents a rapid degradation. In the water it is persistent and has high solubility, which can be verified by its half-life.^[24]

The high solubility in water and the persistence of propoxur in this medium may explain its quantification in the water of the Formoso River, as well as its potential for dissolved transport in water, which is medium to high,^[24] it is considered a potential contaminant for the aquatic medium.^[22]

Water solubility is one of the most important characteristics, as it indicates the tendency of the compound to be removed from the soil. This removal may be by surface runoff or leaching. The solubility value shows us the probability of a pesticide reaching water bodies.^[5,25]

Having a high solubility value does not imply greater mobility in the soil, so what can be observed is that in addition to having high solubility, the pesticide also needs to have high mobility, which can be obtained with the octanol/water partition coefficient values.^[5,25]

Predictive models of pesticide behavior in the environment are very useful to estimate the risk of environmental contamination of some substances.^[26] These models assist as a preliminary analysis in the choice of pesticides to be monitored as several monitoring studies confirm the trend in the behavior of various substances in the different environmental compartments.

When we analyze the properties of the substances studied for the GOSS method, a model of potential contamination used to predict a possible contamination of surface waters by pesticides in relation to those that can be transported through their dissolution in water and those transported to surface waters associated with suspended sediments in the water body, we notice that the propoxur presents low potential contamination associated with the transport of sediment, while the potential for transport dissolved in water is high, representing a high risk of contamination for surface waters.^[5] The other pesticides have low transport potential associated with sediment and medium potential for dissolved contamination in water, which may explain the lack of detection of other pesticides in the surface water of the river under study.^[6,26]

It is worth mentioning that, although propoxur has not been found in all campaigns, this sporadic detection indicates potential transport to the water body. Although rainfall favors transport by surface runoff, it also increases river flow, causing less sediment deposition and greater dilution.^[27]

The detection of pesticides in natural (uncontrolled) environments is difficult because several dynamic processes are involved in these environments (dilution, dispersion, decomposition, hydrolysis, photolysis).^[27]

Water quality parameters such as temperature, pH and hardness can increase the toxicity of a pesticide and should be considered in conjunction with its concentration when determining its potential for toxicity to the aquatic ecosystem. The active principles, when in the environment, can degrade and form other substances, so the non-detection of an active ingredient does not indicate its absence in the environment. The degradation products of a pesticide may have different toxicity.^[26]

For toxicity according to the toxicological classification of ANVISA, propoxur is highly toxic (II).^[12]

The carbamates, class in which the propoxur is inserted, in a general way, are dangerous for the environment and its biodiversity because they are liposoluble and penetrate the organism through the whole skin. Although they do not accumulate in the body, their effects can last for weeks. These compounds act in a similar way to organophosphates, inhibiting the cholinesterase enzyme, which is essential for the transmission of nerve impulses. They differ from the organophosphates by the force of carbamate binding with the enzyme, which is weaker, and the inhibition is said to be "reversible", with decoupling occurring rapidly and spontaneously with short duration.^[19] They are transient inhibitory cholinesterases and can be hydrolyzed from cholinesterase within 48 hours.^[20]

Although the concentration of pesticide residues is often low and within the values recommended by legislation for the protection of aquatic life and safety for humans, there are 2 mechanisms of absorption of pesticides, including propoxur, within aquatic ecosystems that are bioaccumulation and biomagnification that increase their toxic potential.^[28] The effect of this active ingredient can also be potentiated in the presence of others in a synergistic way, studies on this and the cumulative effects of pesticides are limited.^[11, 27]

Propoxur has low potential for thermal absorption, but is considered by USEPA as a probable carcinogen for humans. It has weak estrogenic effect, i.e., it has no potential to cause endocrine problems, even so, it is considered medially dangerous to the environment.^[27] Although it has a high toxicity to humans and domestic animals, it is highly toxic to birds and fish and although it is less toxic than other pesticides in its N-nitrous derivative it is highly genotoxic to mammalian cells.^[23]

The active ingredient found in this work, does not have its use authorized by the European Union,^[18] but has its use authorized for certain crops in Brazil.^[21, 30]

It can be observed that some active ingredients of several pesticides do not have limit values established by Brazilian legislation, while it is known that a large number of substances are used in the country. For the propoxur there is no established value in the country.^[30-32] The Environmental Protection Agency (EPA) establishes a value of 0.01ng.L⁻¹ for the protection of aquatic

life, clearly indicating a risk to the survival of aquatic organisms, in addition to the fact that there is probability of contamination transfer and bioaccumulation along the food chain.^[23]

The Brazilian legislation needs to be reformulated, because propoxur does not have its tolerance limits in surface waters, subterranean and for potability, established by the national legislation, Brazil is therefore more permissive in the use of these substances,^[4] 20 % of all pesticides produced worldwide are used in Brazil, the problem is in how it is being used and the way in which they are applied, which entails a number of concerns. Around 23 % of the 150 pesticides used in soybean cultivation in Brazil are banned in the European Union because they have high polluting potential. The amount allowed as residue of these allowed active ingredients, also differs between the EU and Brazil.^[27]

In view of the results obtained after the analyses carried out, although only one of the pesticides of the studied classes was found in this study, and in only one of the environmental compartments, there is a serious risk to the biodiversity of the aquatic environment since in fish the concentration of this active ingredient may be much higher, leading to a risk of contamination by the food chain, of humans or any beings feeding on the organisms present in this studied aquatic environment.

Conclusions

The results obtained in this study showed that the threat to the biodiversity of the Tocantinense savannah is growing, as propoxur, a highly toxic pesticide, has been found in the water of the Formoso River. The presence of this pesticide in the surface water of the studied area demonstrated a risk to the biodiversity of the region, confirming the degradation of the cerrado biome with the agricultural expansion of the studied region, in addition to the fact that propoxur may be present in the surface water of the studied region since it has a leaching tendency, with the need to monitor this active ingredient in groundwater.

Experimental Section

Collection of samples

The research work sought information on the levels of pesticide residues was carried out in the soil, sediment and surface water with four collections, two being carried out in the rainy period and two in the dry period in the region.

The samples were collected in 7 points of the Formoso River, in the region of the Formoso Agricultural Project, in Formoso do Araguaia- TO. The choice of points was due to the influence of the project on the contamination of the river. Selected if a point on the river before it passes through the agricultural project (P1), five points along the project (P2 to P6), one point after the river passes the project bank (P7), as can be seen in Figure 1. The four campaigns were held in April 2018 (Campaign - C1), held in the rainy period, July 2018 (Campaign 2 - C2), October 2018 (Campaign 3- C3), held in the dry period and February 2019 (Campaign 4 - C4), held in the rainy period.

FORMOSO AGRICULTURAL PROJECT

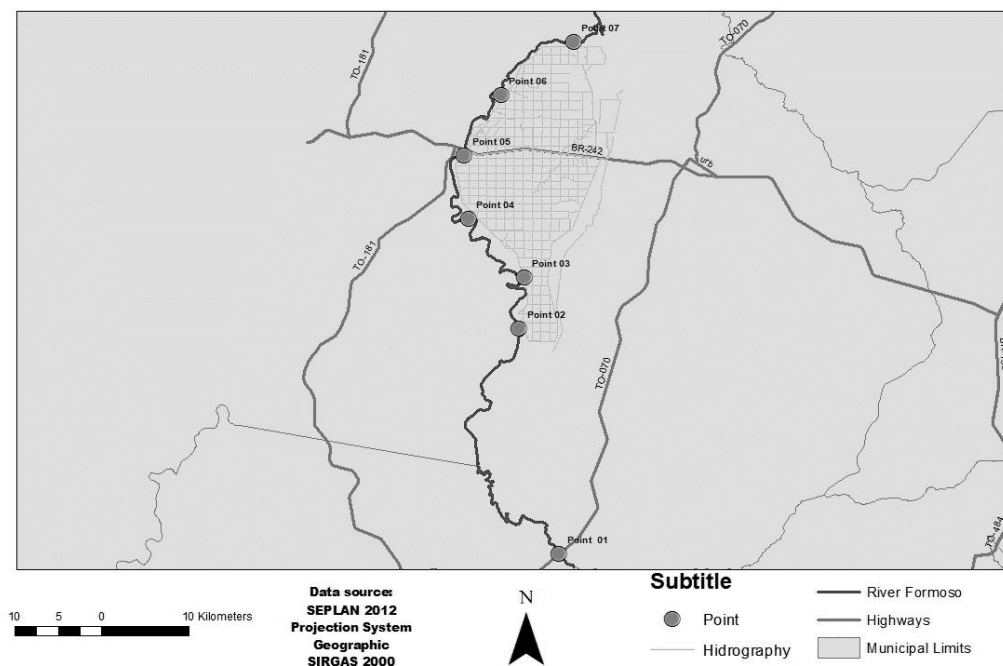


Figure 1 Image with area of the collection points.^[33]

The seasons of the Campaigns were randomly chosen on a quarterly basis to have two samples in the rainy season where, in the agricultural project, irrigated rice is planted in almost its entirety and two samples in the dry season, where 70 % of the project is with soybeans for seed and in the other 30 % has beans, watermelon and melon.

The pesticides were analyzed by UHPLC-MS/MS, Waters (USA), which are of the class of carbamates (carbaryl, carbofuran, chlorpropham, methomyl and propoxur) and thiocarbamates (molinate and thiobencarb).^[34]

For the analysis of carbamates and thiocarbamates studied, the samples of soil, sediment and water were collected and stored according to Filizola et al (2016) and CETESB (2011) and analyzed within 48 hours after collection.^[35,36]

For the soil samples, approximately 2 kg of soil was collected from the topsoil up to 20 cm deep, with a distance of 5 to 10 m from the riverbank in a composite sample. The samples were packed in plastic bags in an ice cooled environment until arrival for laboratory preparation.

For the sediment samples, approximately 2 kg of sediment was collected from the surface layer and at a distance of 5 to 10 m from the riverbank in a composite sample, with a modified Petersen stainless steel collector. This distance from the margin chosen for collection varied according to the depth of the river, which changes considerably depending on the time of year. The samples were stored in decontaminated polyethylene bottles and stored in an ice cooled environment until arrival for laboratory preparation.

The water samples were collected before the sediment samples, in the surface layer of the water body, at a distance of 5 to 10 m from the riverbank, due to the large difference in depth of the river at different times of collection. The samples were packed in 500 mL Amber flasks and refrigerated until preparation in the laboratory.

Preparation of soil and sediment samples for analysis

The sediment and soil samples were prepared for analysis by extraction using the modified QuEChERS method.^[37] The modified QuEChERS method procedure used an acidified acetonitrile extraction solvent and for the partition step the salts used were magnesium sulfate and sodium chloride. After the addition of salts, the tubes were agitated and centrifuged. The extracts were cleaned by dispersive solid phase extraction (d-SPE). It was used for the stage of d-SPE magnesium sulfate, and octadecylane sorbents (C18) and secondary primary amine (PSA). The extracts were then agitated, centrifuged and filtered. Before analysis by UHPLC-MS/MS, the samples were diluted five times in ultrapure water.^[37]

Preparation of surface water samples for analysis

Solid phase extraction (SPE) was used for pesticide analysis of water samples. For the SPE procedure Oasis® HLB cartridges were used, which 100 mL of sample were percolated and eluted with the acidified mixture of solvents MeOH:MeCN (1:1, v/v). Before the chromatographic injection, the samples were diluted twice in ultrapure water.^[18]

Identification of pesticides by UHPLC-MS/MS

The samples were analyzed in the UHPLC-MS/MS system of Waters (USA), equipped with: Liquid chromatograph; Xevo TQ triple quadrupole type MS detector; electro nebulizer ionization interface/source; peak nitrogen generator; solvent controller system (binary pump system) for high pressure gradient operation; Acquity UPLC® BEH C18 (50 × 2.1 mm, 1.7 µm) analytical column from Waters (USA); data acquisition system through MassLynx 4.1 software (Waters, USA). Monitoring of selected reactions was used for the quantification and identification of analytes.

The mobile phase used was (A) water:methanol (98:2, v/v) and (B) methanol, both containing 5 mmol L⁻¹ of ammonium formate and 0.1 % formic acid (v/v); with 0.225 mL min⁻¹ and 10 µL of injection volume. Gradient elution mode was used (time (min), % A, % B): 0, 95, 5], [0.25, 95, 5], [7.75, 5, 95], [8.5, 5, 95], [8.51, 95, 5], [10, 95, 5] respectively.^[34]

Acknowledgements

The Federal University of Tocantins and the Postgraduate Program in Biodiversity and Biotechnology – BIONORTE, and the Environmental Chemistry and Biofuels Laboratory (LAPEQ-UFT). The present work was carried out with the support of the Coordination of Improvement of Higher Education Personnel Brazil - (CAPES) - Financing Code [001].

Author Contribution Statement

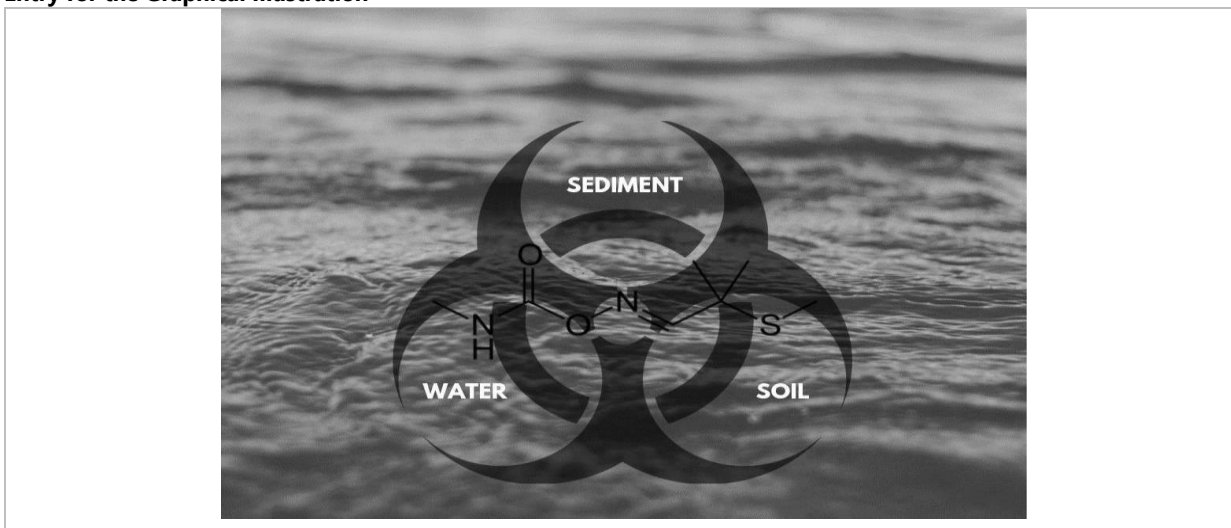
Patricia. M. Guarda, main author of the work and participated in all stages, from planning to final writing of the text. Antonina M. S. Pontes, Raquel de S. Domiciano and Larissa da S. Gualberto, helped in the collection of samples and the preparation of samples for analysis. Danylo B. Mendes helped in writing the work, formatting and translating the text into English. Emerson A. Guarda and José E. C. da Silva were co-supervisor and supervisor respectively, supervised the entire experimental and theoretical work and reviewed the article.

References

- [1] L. Schiesari, A. Waichman, T. Brock, C. Adams, B. Grillitsch, 'Pesticide use and biodiversity conservation in the Amazonian agricultural frontier', *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, **2016**, *368*, 01-09.
- [2] C. G. Rabelo, M. E. Ferreira, J. V. G. Araújo, L. F. Stone, S. C. Silva, M. P. Gomes, 'Influência do uso do solo na qualidade da água no bioma cerrado: um estudo comparativo entre bacias hidrográficas no Estado de Goiás', *Rev. Ambiente Água*, **2009**, *4*, 2, 172-187.
- [3] www.mma.gov/biom/cerrado; Accessed on May 7, 2018.
- [4] L. M. Bombardi, *Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia* /. - São Paulo: FFLCH - USP, 2017.
- [5] M. A. L. Milhome, 'Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE', *Eng. Sanit. Ambiental*, **2009**, *14*, 3, 363-372, set. 2009.
- [6] A. F. Gama, A.H.B. Oliveira, R.M. Cavalcante, 'Invent. de agrotóxicos e risco de cont. química dos recursos hídricos no semiárido cearense', *Química Nova*, **2013**, *36*, 3, 462-467.
- [7] D. F. Soares, A. M. Faria, A. H. Rosa, 'Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil', *Eng. Sanit. Ambiental*, **2016**, *22*, 2, 277-284.
- [8] M.N. Marques, Ph. D. Thesis, University of São Paulo at São Paulo, 2005.
- [9] <http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/planejamento/planoderecursos/Tocantins-Araguaia.aspx>; Accessed on August 08, 2018.
- [10] A. J. R. Silva, Ph. D. Thesis, Federal Institute of Education Science and Technology of Goiás – Goiânia, 2015.
- [11] Pan Wang, Ming-Yuan Xu, Yu-Jie Liang, Hui-Ping Wang, Ying-Jian Sun, Ding-Xin Long, Yi-Jun Wu, 'Subchronic toxicity of low dose propoxur, permethrin, and their combination on the redox status of rat liver', *Chemico-Biological Interactions*, **2017**, *272*, 21-27.
- [12] <http://www.fsp.usp.br/nra/ariadne/comportamento-ambiental.php>; Accessed on August 07, 2019.
- [13] <http://www.fsp.usp.br/nra/ariadne/comportamento-ambiental.php>, Accessed on August 07, 2019.

- [14] R. D. Wauchope, T. M. Buttler, A. G. Hornsby, P. W. M. Augustijn-Beckers, J. P. Burt, The SCS/ARS/CES pesticides properties database for environmental decision-making. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **1992**, 123, 1-35.
- [15] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>. Accessed on August 10, 2018.
- [16] <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/118.htm#trans>, Accessed on April 08, 2019.
- [17] T. C. R. Santos, Ph. D. Thesis, Paulista State University, Institute of Chemistry, São Paulo, 1999.
- [18] J. A. M. C. Lima, Ph. D. Thesis, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, 2017.
- [19] E. M. Ostrea Jr., A. Reyes, E. Villanueva-Uy, R. Pacífico, B. Benitez, E. Ramos, R. C. Bernardo, D. M. Bielawski, V. Delaney-Black, L. Chiodo, J.J. Janisse, J. W. Ager, 'Fetal exposure to propoxur and abnormal child neurodevelopment at 2 years of age', *NeuroToxicology*, **2012**, 33, 4, 669-675.
- [20] T. A. Kussumi, Ph. D. Thesis, Energy and Nuclear Research Institute at São Paulo, 2007.
- [21] C.R. Gonçalves, A.T. Marins, A.M.B. Amaral, J. Leitemperger, E. S. Severo, B. S. Moraes, R. Zanella, V. L. Loro, 'Biochemical Responses in Freshwater Fish Exposed to Insecticide Propoxur', *Bull Environ Contam Toxicol*, **2018**, 100, 524-528.
- [22] D.R.V. Guelfi, F. Gozzi, I. Sirés, E. Brillas, A. Machulek Jr, S. C. Oliveira, 'Degradation of the insecticide propoxur by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond/air-diffusion cell', *Environ Sci Pollut Res*, **2017**, 24, 6083-6095.
- [23] E. Maran, M. Fernández-Franzón, G. Font, M. J. Ruiz, 'Effects of aldicarb and propoxur on cytotoxicity and lipid peroxidation in CHO-K1 cells', *Food and Chemical Toxicology*, **2010**, 48, 6, 1592-1596.
- [24] <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/118.htm#trans>. Accessed on April 08, 2019.
- [25] A. B. Amaral, Ph. D. Thesis, University Federal of Espírito Santo, Vitória, 2011.
- [26] L. F. D. Martini, S. S. Caldas, C. M. Bolzan, A. C. Bundt, E. G. Primel, L. A. Avila, 'Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado', *Ciência Rural*, **2012**, 42, 10, 1715-1721.
- [27] <http://ecoa.org.br/wp-content/uploads/2018/05/988025221b5fb8dd47b50334964de19e.pdf>, Accessed on April 16, 2019
- [28] USEPA – United States Environmental Protection Agency- Aquatic life ambiente water quality criteria for carbaryl- EPA-829-R-007 April, 2012.
- [29] F. Upadhi, O.A.F. Wokoma, 'Examination of Some Pesticide Residues in Surface Water, Sediment and Fish Tissue of Elechi Creek, Niger Delta, Nigeria', *Res. J. Environ. Earth Sci.*, **2012**, 4, 11, 939-944.
- [30] https://portal.anvisa.gov.br/rss/-/asset_publisher/Zk4q6UQCj9Pn/content/id/3197746. Accessed on April 16, 2019.
- [31] BRASIL - Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Resolução N.º 357 de 17 de novembro de 2005: que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.
- [32] BRASIL – ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária- Portaria MS N.º 05, de 28-09-2017 - Consolidação Portaria MS N.º 2.914, de 12-12-2011 que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2017.
- [33] <http://www.sefaz.to.gov.br/zoneamento/bases-vetoriais/base-de-dados-geograficos-do-tocantins-atualizacao-2012/> Accessed on May 28, 2019.
- [34] M. Kemmerich, Ph. D. Thesis, University Federal of Santa Maria, Santa Maria, 2015
- [35] E. F. Filizola, M. A. F. Gomes, M.D. Souza, 'Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2016.
- [36] CETESB- Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. -- São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.
- [37] O.D. Prestes, C.A. Fríggi, M. B. Adaime, R. Zanella, 'QuEChERS – um método moderno de preparo de amostra para determinação multiresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas' *Química Nova*, **2009**, 32, 6, 1620-1634.
- [38] F. F. Donato, M. L. Martins, J. S. Munaretto, O. D. Prestes, M. B. Adaime, R. Zanella, 'Development of a Multiresidue Method for Pesticide Analysis in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Determination by Gas and Liquid Chromatography with Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry' *JBCS*, **2015**, 26, 10, 2077-2087.

Entry for the Graphical Illustration



Twitter Text

The presence of carbamates propoxur in the waters of River Formoso-TO indicates its potential toxicity to the environment.

CAPÍTULO 3

ARTIGO 3

AValiação DO RISCO E COMPORTAMENTO AMBIENTAL DOS PESTICIDAS EM COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS DO RIO FORMOSO, FORMOSO DO ARAGUAIA, TOCANTINS – BRASIL

RESUMO

A interferência antrópica no ecossistema afeta inevitavelmente o ambiente físico e biológico devido a mudanças nos ambientes naturais. A biodiversidade do bioma cerrado está ameaçada pelo aumento da produção agrícola do Estado do Tocantins e pelo crescimento do uso de pesticidas para essa produção. Considerando que o monitoramento de pesticidas em ambientes próximos à sua aplicação é uma das maneiras de preservar esse ecossistema, este estudo investigou os níveis de resíduos de pesticidas em diferentes compartimentos ambientais (amostras de solo, sedimentos e água) do rio Formoso, que é um importante rio para o desenvolvimento do estado do Tocantins. Trinta e um ingredientes ativos de pesticidas de diferentes classes foram analisados por UHPLC-MS / MS, de abril de 2018 a fevereiro de 2019. Para isso, foram realizadas coletas trimestrais nas estações seca e chuvosa da região, o que ajudou a avaliar o impacto de pesticidas na biodiversidade do local do estudo. Os pontos de amostragem foram as margens dos rios, na área de um projeto agrícola em Formoso do Araguaia - TO. Após a análise, foram detectadas as seguintes substâncias na matriz da água: clomazona, fluazifop-p-butil, flutolanil, metsulfuron-methyl, propanil e imidacloprid. No entanto, não foi detectado nenhum ingrediente ativo nas matrizes de sedimentos e solo. O ingrediente ativo clomazone foi quantificado na água, em todos os pontos, em todas as coletas, com concentrações chegando a $0,538 \mu\text{g.L}^{-1}$. De acordo com suas propriedades físico-químicas e comportamento ambiental, essas substâncias têm potencial para contaminação das águas subterrâneas. Embora em baixas concentrações no ecossistema aquático, essas substâncias podem danificar populações humanas e espécies silvestres, dada sua classificação toxicológica. Portanto, existe um risco ambiental de bioacumulação e / ou biomagnificação que podem afetar a biodiversidade ambiental e a saúde humana.

ARTICLE 3

(Formatação da revista)

ASSESSMENT OF RISK AND ENVIRONMENTAL BEHAVIOR OF PESTICIDES IN ENVIRONMENTAL COMPARTMENTS OF THE FORMOSO RIVER, FORMOSO DO ARAGUAIA, TOCANTINS - BRAZIL

Patricia M. Guarda^{a1,*}, Antonina M. S. Pontes^{a2}, Raquel de S. Domiciano^{a3}, Larissa da S. Gualberto^{a4}, Danylo B. Mendes^{a5}, Emerson A. Guarda^{a6} e José E. C. da Silva^{a7}

^aLaboratório de Química ambiental e biocombustíveis, Universidade Federal do Tocantins, 77001-090 Palmas – TO, Brasil. Autor correspondente: patriciaguarda@uft.edu.br^{a1}, antonina.pontes@hotmail.com^{a2}, raqueldomiciano@hotmail.com^{a3}, Larissa_2906@hotmail.com^{a4}, danylo@uft.edu.br^{a5}, emersonprof@uft.edu.br^{a6}, jecs@uft.edu.br^{a7}.

ABSTRACT

Anthropic interference in the ecosystem unavoidably affect the physical and biological environment due to changes in natural environments. The biodiversity of the cerrado biome has been threatened by the increased agricultural production of Tocantins State and the growth of pesticide use for this production. Considering that monitoring pesticides in environments close to their application is one of the ways to preserve this ecosystem, this study investigated the levels of pesticide residues in different environmental compartments (soil, sediment, and water samples) of the Formoso river, which is an important river for the development of Tocantins State. Thirty-one active ingredients of pesticides of different classes were analyzed by UHPLC-MS/MS, from April 2018 to February 2019. For this purpose, we performed quarterly collections in dry and rainy seasons in the region, which helped to evaluate the impact of pesticides on the biodiversity of the study site. Sampling points were the river banks, in the area

of an agricultural project in Formoso do Araguaia - TO. After analysis, we detected the following substances in the water matrix: clomazone, fluazifop-p-butyl, flutolanil, metsulfuron-methyl, propanil, and imidacloprid. Nevertheless, we did not detect any active ingredient in sediment and soil matrices. The active ingredient clomazone was quantified at all points in all trials, with concentrations reaching up to 0.538 $\mu\text{g.L}^{-1}$. According to their physicochemical properties and environmental behavior, these substances have potential for groundwater contamination. Although at low concentrations in the aquatic ecosystem, these substances can damage human populations and wildlife species, given their toxicological classification. Thus, there is an environmental risk of bioaccumulation and/or biomagnification that may affect environmental biodiversity as well as human health.

KEYWORDS: pesticides; water; soil; sediment; agricultural project

1. INTRODUCTION

1.1 Environmental dynamics of pesticides

The increase in agriculture and livestock production in the Cerrado has been underpinned by the use of pesticides to ensure good productivity, raising concerns about environmental degradation and biome quality.

Proximity to crop fields, mobility, and environmental persistence are all factors affecting surface water contamination by pesticides. These factors are related to water body characteristics such as surface, depth, and flow, and climatic conditions such as ambient temperature, humidity, wind, and rainfall. Physical, chemical, and biological processes in soil are also dynamic and complex (DE GERONIMO *et al.*, 2014; AZEVEDO *et al.*, 2016; MONDAL *et al.*, 2018).

Pesticide pollution in aquatic environmental compartments usually occurs by routes such as: leaching, spray drift, runoff, cotransport, and can be found far from the application site (LOEWY *et al.*, 2011; DE GERONIMO *et al.*, 2014).

The fate of pesticides in the environment is governed by different processes such as transformation, retention, and transport, or by interactions between these processes (VIEIRA, 2012). Transformation can occur by chemical degradation, which consists in the degradation of pesticide molecules by different breakdown mechanisms and factors such as light and soil pH, which directly influence these transformations. Another process is biological degradation, which occurs by organisms, being a route of pesticide removal in the environment (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

Mobility and persistence of pesticides in the environment is related to water runoff intensity, rainfall, and environmental temperature (AZEVEDO *et al.*, 2016). Retention of pesticides in the soil occurs by adsorption and desorption (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

Pesticide transport can be divided into drift, volatilization, leaching, and surface carryover. Drift is nothing more than the shift in the trajectory of pesticide drops, preventing them from reaching their target during or after application. These drops can reach large distances depending on temperature, wind, formulation type, application pressure, droplet size, and the type of pesticide being applied (VIEIRA, 2012).

Volatilization occurs by rapid evaporation of pesticides. As in the case of drift, these formed vapors may also reach nontarget locations. Leaching and runoff can occur when rainwater follows two different paths. When water seeps into the soil and percolates deep, we have what we call leaching. This is how pesticides can reach groundwater. The tendency of a pesticide to leach depends on its soil adsorption capacity, water solubility, and the soil type. These physical chemical parameters are extremely important in the study of groundwater contamination capacity. Some environmental conditions such as porous soil, annual rainfall

greater than 250 mm, and confined aquifer favor percolation (REBELO; CALDAS, 2014).

Runoff is the process where water does not seep into the soil, but rather flows into rivers during or shortly after rain, thus reaching surface waters. In both cases soil type, preservation of vegetation cover, riparian forest, agricultural management, slope relief, and incidence of rainfall interfere with the process (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

1.2 Important physical and chemical properties for the environmental study of pesticides and models for assessing the potential for pesticide contamination of water bodies

Some physicochemical properties of pesticides should be considered when predicting the environmental behavior of these substances in the environment, although it is known that factors such as environmental characteristics and ways of use also influence this dynamics (AMARAL, 2011).

The properties of greatest interest in the study of pesticides are: Water Solubility, Adsorption Coefficient (K_{oc}), Octanol/Water Partition Coefficient (K_{ow}), Ionization Constant (K_a and K_b), Henry's Law Constant (K_H), Vapor Pressure (VP), and Half-Life Time (DT50) (MILHOME *et al.*, 2009, AMARAL, 2011). These properties directly influence the transformation, removal, and transport processes described in the previous item, hence the importance of knowing what each one represents.

The effects of dilution and low solubility of pesticides in water account for their low concentration. However, after heavy rainfall, high concentrations may occur when high doses have been applied (DORES; LAMONICA, 2001).

There are different mathematical modeling methods for assessing the potential for pesticide contamination of water bodies, which differ in their physicochemical properties. These properties serve as a basis for indicating the environmental behavior of the substance and may frame it with a greater or lesser risk of environmental contamination (AMARAL, 2011; MARTINI *et al.*, 2012).

Some methods indicate the potential for pesticide contamination in surface waters, such as the GOSS method (GOSS, 1992). Other methods relate to groundwater contamination, such as the Groundwaters Ubiquity Score (GUS) (GUSTAFSON, 1989) and criteria proposed by the US Environmental Protection Agency (EPA) (COHEN *et al.*, 1995), which were used in this study.

The literature presents other methods to assess leaching potential, such as Retardation Factor (RF) and Attenuation Factor (AF), Leaching Index (LIX), and Temperature Leaching Potential Index (TLPI) (AMARAL, 2011).

According to Martini *et al.* (2012), models for predicting the behavior of pesticides in the environment are very useful for estimating the risk of environmental contamination of some substances. These models assist in the preliminary analysis of the choice of pesticides to be monitored, since several monitoring studies confirm the behavioral trend of various substances in different environmental compartments.

Considering that quantitative determination of pesticides is costly and the large number of active ingredients to quantify, these models have been a useful and widely used resource.

1.3 Ecological risk assessment of pesticides

Many factors must be considered in classifying a target organism as vulnerable and in saying that an active ingredient will affect the biodiversity of the environment. Ecological risk assessment is a process that assists in verifying the likelihood of an environment being impacted as a result of exposure to one or more environmental stressors such as chemicals used in agriculture (DE GERONIMO *et al.*, 2014).

The assessment of environmental risk or ecological risk of pesticides is determined by considering the concentration value and the ecological effect of an active ingredient on a living being, and is determined experimentally. Because pesticides are used and synthesized to have

biological effects on living organisms, there is clearly a risk associated with their use, as they can reach nontarget organisms (HANSON, STARK, 2011).

Environmental risk analysis is intended to help understand and predict the relationships between pesticides and their ecological effects. Ecological effects are adverse effects that may alter important structural or functional characteristics of an ecosystem. This assessment of ecological adversity caused by pesticides considers the type, intensity, and scale of the effect, as well as the recovery potential of the system (REBELO, CALDAS, 2014).

Ecological risk assessment can range from qualitative judgments to quantitative probabilities. This assessment is used to decide on the risks caused, although the way these risks are estimated varies. The acceptance of this risk is determined by the risk manager, and aims to balance the benefits and risks of these substances (REBELO, CALDAS, 2014).

Risk management is nothing more than an analysis where the environmental cost of using these substances is heavy compared to the benefit it brings, but this analysis is not always performed seriously, impartially, and by qualified people (HANSON, STARK, 2011).

The effects of pesticides on nontarget organisms depend on exposure and sensitivity to the agent, the characteristics of these organisms, population structure and density, interactions with other species, among other factors (FORBES *et al.*, 2009).

The frequency of exposure also affects the toxicity of chemical compounds. Acute exposure to a single concentration may result in an immediate adverse effect on an organism, while two successive cumulative exposures equal to the single acute exposure may have little or no effect due to organism metabolism between exposures or organism acclimatization to the compound (RAND; PETROCELLI, 1985).

The biological cycle of a pesticide includes bioconcentration in plants and animals, and incorporation into the food chain by water or soil (OLIVEIRA; SILVA, 2013).

Bioaccumulation is the process in which living beings absorb and retain substances in their organisms, and biomagnification is the increase in the concentration of a given substance

in organisms as trophic level increases (ISHERWOOD, 2000). This bioconcentration in body tissues can reach levels much higher than those present in the environment that these organisms inhabit (DE GERONIMO *et al.*, 2014).

Despite the common occurrence of pesticide mixtures, legislation usually considers the risk of a substance individually, but all compounds can contribute to the toxicity of the overall mixture, even if they occur individually at concentrations that are not harmful to freshwater biota (DI LORENZO *et al.*, 2018).

Only with scientific knowledge about the use of these substances in the Cerrado can the reduction, loss, modification, or degradation of habitats that are strongly influenced by their use be avoided. These studies can provide actions that ensure the preservation of the biodiversity of this biome (AZEVEDO *et al.*, 2016).

Cultivation of crops near watershed areas is a risk factor for water quality. The Formoso river, object of this study, is surrounded by agricultural land. A large amount of chemicals (fertilizers and pesticides) are used in this production. Considering the increase of agricultural production in Tocantins and the growth of pesticide and fertilizer use for this production, this study investigated the levels of pesticide residues in different environmental compartments (soil, sediment, and water samples) of the Formoso river.

Regarding the quantification of pesticides in this region and in this river, no data were found addressing the evaluation of possible contamination, which shows the importance of this study. From the analysis of these substances, it is possible to provide a diagnosis of the different environmental compartments in part of the Formoso river, in the region where the river flows through the Formoso River Agricultural Project.

2. EXPERIMENTAL PART

Research for information on pesticide residue levels was carried out in soil, sediment, and surface water from April 2018 to February 2019, consisting of two samplings in the dry season and two in the rainy season.

2.1 Study site and sampling

According to the hydrographic division of the Brazilian National Water Agency (ANA, 2018), the Formoso river basin has a drainage area of 21,328.57 km², about 7.7 % of the total area of Tocantins State and 5.6 % of the Araguaia river basin.

The Formoso river basin covers part of the territory of 21 cities in the states of Tocantins and Goiás. The economy of this basin is concentrated in agriculture and livestock, with a strong insertion of irrigated agriculture. Among other crops, rice, bean, corn, soybean, melon, and watermelon prevail on the banks of the Formoso river.

The Formoso River Irrigation Project is located within the tropical floodplain at the western end of the Bananal basin, in a low-lying flat area in Formoso do Araguaia city, southwest of Tocantins State. It is considered the largest flooded irrigated rice project in the world, comprising a continuous area with subirrigation system for certified soybean production in the dry season (MAGALHÃES FILHO *et al.*, 2015).

Located on the banks of the aforementioned river, the Formoso River Agricultural Project has an area of 27,800 hectares, with two annual harvests. In the rainy season (October to April), it deals with irrigated rice. The area cultivated with rice comprised 18,000 hectares in 2018, with an average yield of 7,500 kg per hectare. During the dry season (May to September), the area is basically occupied by subirrigated soybean seed production (sanitary void), with an average yield of 3,300 kg per hectare in a cultivated area of 16,000 hectares; and subirrigated watermelon production, with an average yield of 25,000 kg per hectare in an area of 2,000 hectares.

The samples were collected at seven points of the Formoso river, in the Formoso River Agricultural Project region, in Formoso do Araguaia - TO. Collection points were chosen with the aim of checking the influence of the project on river contamination. The following points were selected: a river point before the agricultural project (P1), five points along the project (P2 to P6), and one point after the project (P7). The trials were carried out in April (Trial 1 - T1), during the rainy season of 2018; July (Trial 2 - T2) and October (Trial 3 - T3), during the dry season of 2018; and February (Trial 4 - T4), during the rainy season of 2019.

Table 1 shows the geographical coordinates of the sampling points.

Table 1 - Location of the sampling points in the Formoso river region, Tocantins State

Sampling points	Coordinates	
	S	W
1	12° 45' 45.48"	49° 38' 46.76"
2	11° 58' 40.76"	49° 42' 21,21"
3	11° 55' 29.74"	49° 42' 2.71"
4	11° 51' 47.93"	49° 45' 36.56"
5	11° 47' 53.00"	49° 45' 53.29"
6	11° 44' 4.08"	49° 43' 34.12"
7	11° 40' 45.18"	49° 38' 59.21"

Source: Author, 2019.

Quarterly trials were randomly selected so as to comprise two samplings in the rainy season, in which the agricultural project basically consists of the planting of irrigated rice; and two samplings in the dry season, where 70 % of the project has soybean seed production and the other 30 % comprises cultivation of beans, watermelon, and melon.

Pesticides analyzed were: 2,4D, bentazone, cyhalofop-butyl, clomazone, chlorimuron-ethyl, chlorpyrifos, dimethoate, diuron, fention, fluazifop-p-butyl, fluroxypyr, flutolanil, imidacloprid, linuron, metalaxyl, metsulfuron-methyl, monolinuron, nicosulfuron, oxyfluorfen,

penoxsulam, pyrazosulfuron-ethyl, pyridaben, pyridate, pirimiphos-methyl, profenofos, propanil, propargite, quinclorac, quizalofop-p-ethyl, saflufenacil, thiomethoxam, and tolcofos-methyl.

For the analysis of the studied pesticides, soil, sediment, and water samples were collected and stored according to Filizola *et al.* (2016) and CETESB (2011), and analyzed within 48 hours after collection.

For soil samples, approximately 2 kg of topsoil was collected from the 0-20 cm layer, at 5 to 10 m from the river bank, in a composite sampling design. The samples were placed in plastic bags in an ice-cold environment until ready for laboratory preparation.

For sediment samples, approximately 2 kg of sediment was collected from the superficial layer, at 5 to 10 m from the river bank, in a composite sampling design, using a modified Petersen stainless steel grab sampler. This distance from the bank chosen for collection varied as a function of river depth, which changes considerably depending on the time of year. The samples were placed in decontaminated polyethylene bottles and stored in an ice-cold environment until ready for laboratory preparation.

Water samples were collected before sediment samples, in the surface layer of the water body, at 5 to 10 m from the river bank due to the large difference in river depth at different collection times, but always at the same location. Simple sampling was performed and the samples were packed in new 500 mL Amber flasks kept refrigerated until ready for laboratory preparation.

2.2 Pretreatment of soil and sediment samples

Sediment and soil samples were prepared for extraction analysis by the modified QuEChERS method. Acidified acetonitrile was used as extraction solvent, and magnesium sulfate and sodium chloride were the salts used for the partitioning step. After addition of salts, the tubes were shaken and centrifuged. The extracts were cleaned by dispersive solid phase

extraction (d-SPE). For the d-SPE step, magnesium sulfate, octadecylsilane (C18) sorbents, and primary secondary amine (PSA) were employed. The extracts were then shaken, centrifuged, and filtered. Prior to UHPLC-MS/MS analysis, samples were diluted five times in ultrapure water (PRESTES, 2009).

2.3 Pretreatment of water samples

For pesticide analysis in water samples, solid phase extraction (SPE) was performed. For the SPE procedure, Oasis[®] HLB cartridges were used, in which 100 mL of sample was percolated and eluted with the acidified mixture of solvents MeOH:MeCN (1:1, v/v). Prior to chromatographic injection, samples were diluted twice in ultrapure water (DONATO, 2015).

2.4 Instrumental Analysis

The samples were analyzed using a ultra-high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS). system from Waters (USA), equipped with: liquid chromatograph; Xevo-TQ triple quadrupole MS detector; electrospray ionization interface source; Peak nitrogen generator; solvent controller system (binary pump system) for high pressure operation; Acquity UPLC[®] BEH C18 analytical column (50 × 2.1 mm, 1.7 μm) from Waters (USA); and MassLynx 4.1 software for data acquisition (Waters, USA). Monitoring of selected reactions was used for quantification and identification of analytes.

The mobile phases employed were (A) water:methanol (98:2, v/v); and (B) methanol, both containing 5 mmol.L⁻¹ ammonium formate and 0.1 % (v/v) formic acid, with 0.225 mL min⁻¹ flow rate and 10 μL injection volume. The gradient elution mode was [time (min), % A, % B]: [0, 95, 5], [0.25, 95, 5], [7.75, 5, 95], [8.5, 5, 95], [8.51, 95, 5], [10, 95, 5], respectively (KEMMERICH, 2017).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Pesticides in sediment and soil

After analysis of soil and sediment samples, all results were below the limits of detection (LOD) and limits of quantitation (LOQ) of the method, which varied depending on the trial and active principle, as shown in Table 2.

Table 2 - Limits of detection and limits of quantification obtained for the analysis of pesticides in sediment and soil ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$)

	T1		T2		T3		T4	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
2,4D	NA	NA	0.100	0.333	0.025	0.083	0.050	0.165
Bentazone	0.010	0.033	0.025	0.083	0.005	0.017	0.010	0.033
Cyhalofop-butyl	0.005	0.017	0.005	0.017	0.003	0.008	0.003	0.008
Clomazone	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Chlorimuron-ethyl	0.005	0.017	0.050	0.167	0.003	0.008	NA	NA
Chlorpyrifos	0.003	0.008	0.005	0.017	0.003	0.008	0.003	0.008
Dimethoate	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Diuron	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Fention	0.003	0.008	0.005	0.017	0.003	0.008	0.010	0.033
Fluazifop-p-butyl	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Fluroxypyr	0.010	0.033	0.100	0.333	0.005	0.017	0.010	0.033
Flutolanil	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Imidacloprid	0.005	0.017	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Linuron	0.025	0.093	0.025	0.083	0.010	0.033	0.010	0.033
Metalaxyl	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008

Metsulfuron- methyl	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.009
Monolinuron	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Nicosulfuron	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Oxyfluorfen	0.010	0.033	0.005	0.017	0.005	0.017	0.005	0.017
Penoxsulam	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Pyrazosulfuron- ethyl	0.003	0.008	0.050	0.167	0.003	0.008	0.003	0.008
Pyridaben	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Pyridate	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Pirimiphos- methyl	NA	NA	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Profenofos	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Propanil	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Propargite	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Quinclorac	0.005	0.017	0.005	0.017	0.003	0.008	0.003	0.008
Quizalofop-p- ethyl	0.025	0.083	0.003	0.008	0.003	0.008	0.005	0.017
Saflufenacil	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008	0.003	0.008
Thiomethoxam	0.005	0.017	0.005	0.017	0.003	0.008	0.003	0.008
Tolcophos- methyl	0.003	0.008	0.005	0.017	0.003	0.008	0.003	0.008

NA - Not analyzed. Source: Author, 2019.

It is noteworthy that although no active ingredient was detected in the environmental compartments during the monitoring period, this does not indicate that these substances are not contaminating these compartments of the water body. It should be considered that the detection of pesticides in natural (uncontrolled) environments is difficult due to the various dynamic processes involved therein (dilution, dispersion, decomposition, hydrolysis, photolysis) (CALHEIROS *et al.*, 2018).

3.2 Pesticides in water

Water analysis results showed the presence of some active ingredients, namely clomazone (T1, T2, T3 and T4), fluazifop-p-butyl (T3), flutolanil (T3), imidacloprid (T2), metsulfuron-methyl (T3), and propanil (T3).

The LOQ and LOD values of the method for all active principles in the water matrix are shown in Table 3.

Table 3 - Limits of detection and limits of quantitation obtained for the analysis of pesticides in water (in $\mu\text{g.L}^{-1}$)

	T1		T2		T3		T4	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
2,4D	0.120	0.400	0.240	0.800	0.060	0.200	0.120	0.400
Bentazone	0.024	0.080	0.060	0.200	0.012	0.040	0.012	0.040
Cyhalofop-butyl	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020
Clomazone	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020
Chlorimuron-ethyl	0.060	0.200	0.060	0.200	NA	NA	NA	NA
Chlorpyrifos	0.006	0.020	0.012	0.040	0.006	0.020	0.006	0.020
Dimethoate	0.006	0.020	0.006	0.020	0.012	0.040	0.006	0.020
Diuron	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020
Fention	0.006	0.020	0.012	0.040	0.006	0.020	0.024	0.080
Fluazifop-p-butyl	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020
Fluroxypyr	0.060	0.200	0.024	0.080	0.024	0.080	0.024	0.080
Flutolanil	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020
Imidacloprid	0.012	0.040	0.006	0.020	0.006	0.020	0.012	0.040
Linuron	0.012	0.040	0.024	0.080	0.006	0.020	0.024	0.080
Metalaxyl	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020

Metsulfuron- methyl	0.012	0.040	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020
Monolinuron	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020
Nicosulfuron	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020
Oxyfluorfen	0.006	0.020	0.006	0.020	0.012	0.040	NA	NA
Penoxsulam	0.012	0.040	0.012	0.040	0.006	0.020	0.012	0.040
Pyrazosulfuron- ethyl	0.120	0.400	0.006	0.020	0.006	0.020	0.024	0.080
Pyridaben	0.006	0.020	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Pyridate	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Pirimiphos- methyl	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020
Profenofos,	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020
Propanil	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020
Propargite	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	NA	NA
Quinclorac	0.006	0.020	0.012	0.040	0.006	0.020	0.006	0.020
Quizalofop-p- ethyl	0.060	0.200	0.012	0.040	0.006	0.020	0.006	0.020
Saflufenacil	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020
Thiomethoxam	0.024	0.080	0.012	0.040	0.006	0.020	0.006	0.020
Tolcophos- methyl	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020	0.006	0.020

NA - Not analyzed. Source: Author, 2019.

Fluazifop-p-butyl was detected at point 2 (P2) in trial 3 (T3). In that same trial, flutolanil was detected from P1 to P4, and metsulfuron-methyl at P4 with values below the LOD of the method, being detected even from the agricultural project.

Imidacloprid was detected at a concentration of 0.065 $\mu\text{g.L}^{-1}$ at P1 in T2, before the Formoso river flows through the agricultural project, and was not detected further.

Propanil was detected below the LOQ of the method at P1 in T3, and metsulfuron-methyl was detected in that same trial, at P4.

Trial 3 (T3) was carried out in the dry season in the region, and coincided with the end of the harvest of soybean for seed production in tropical floodplain, comprising the cities of Lagoa da Confusão, Pium, Formoso do Araguaia, Guaraí, and Dueré. The planting deadline was July 25, 2018, and the harvest deadline was October 10.

At this time the river was very low, which allows the concentration of substances in water and may justify the presence of a larger number of substances found in this trial.

River flow and depth varied greatly depending on the time of collection. The flow at P1 ranged from $1\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ in T3 (dry season) to $55\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ in T4 (rainy season), as well as the depth at P1 ranged from 233 cm to 414 cm, respectively, in these two trials.

At P5, in turn, the river flow ranged from $1\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ in T3 (dry season) to $9\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ in T4 (rainy season), and the depth ranged from 158 cm to 249 cm, respectively, in these two trials.

Pesticides were detected more frequently in areas where the flow and depth are lower, accounting for a likely concentration thereof, placing the dry period as critical for the biodiversity of the aquatic environment.

The active ingredient clomazone was quantified at all collection points, in all monitoring trials (Table 4). Contamination by this active ingredient is critical in the river as it was already found at P1, the point before the river flows through the agricultural project. This finding indicates contamination even before the influence of the river, although it increases up to five times at P4 and P5, along the project area. This active ingredient is widely used in rice crops.

Although P1 was chosen as a control point, due to the fact that it is an area outside and far from the agricultural project and with a more closed riparian forest, it is located within a region surrounded by plantations which may justify the presence of this active principle. already at this sampled point.

P4 and P5, I am located very close to plantations and irrigation channels, this being one of the factors that contribute to the higher concentration of substances in these points.

It is of great importance to emphasize that the dry period due to the lower flow of the river, depth and dilution the active ingredients of the pesticides are more concentrated, indicating that in this period the use of pesticides becomes more risky for the environment.

Table 4 - Results obtained from clomazone concentrations in water ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
T1	0.376	0.274	0.373	0.413	0.351	0.310	0.408
T2	0.252	0.273	0.214	0.173	0.188	0.301	0.163
T3	0.149	0.307	0.253	0.468	0.485	0.538	0.368
T4	0.230	0.313	0.265	0.314	0.215	0.307	0.185

Source: Author, 2019.

3.3 Potential for surface and groundwater contamination

Table 5 shows the physicochemical properties of the active ingredients found in this monitoring, which are being used in the region for agricultural production, in addition to the results of the environmental behavior models for potential surface and groundwater contamination. Although found at low concentrations in the surface waters of Formoso river, pesticides metsulfuron-methyl, flutolanil, and imidacloprid may contaminate groundwater, as they have GUS values that indicate this potential for contamination. According to EPA criteria values, clomazone and propanil also fall into this group of likely groundwater contaminants. The results indicate that these active principles need to be monitored also in the water table.

Moreover, GOSS values (Table 5) indicate that none of the substances has high potential for surface water/sediment contamination. Nonetheless, regarding dissolved contamination, clomazone, metsulfuron-methyl, imidacloprid, and flutolanil have a high potential for surface water contamination.

Analyses of some physicochemical properties of pesticides confirm the results of this monitoring. One example is water solubility, which is high for clomazone, metsulfuron-methyl, and imidacloprid. Fluazifop-p-butyl is the only substance that is not stable in water.

Only imidacloprid and flutolanil are persistent in soil. Furthermore, as observed for metsulfuron-methyl, these substances show slow degradation in sediment. Notwithstanding, they were not detected in these compartments. Table 5 highlights that flutolanil and fluazifop-p-butyl are likely to bioaccumulate, which is worrisome.

Table 5 - Identification, classification, physicochemical properties, and contamination potential of pesticides found in the Formoso river water

Characteristics	Physicochemical properties	Environmental behavior	Potential for contamination
CLOMAZONE $C_{12}H_{14}ClNO_2$ CAS No. 81777-89-1 (Isoxazolidinone) Herbicide Environmental toxicity III	Sol _w : 1212 mg.L ⁻¹ Log K _{ow} : 2.58 K _{oc} : 300; K _{foc} : 128.3 KH: 5.9x10 ⁻³ T _{1/2 water} : stable T _{1/2 soil} : 22.5 days T _{1/2 sediment} : 54 days	High solubility in water Low bioaccumulation Moderately mobile in soil Nonvolatile Stable in water Not persistent in soil Moderate degradation in sediment	GUS: (2.56) Transition Range EPA: Potentially Contaminant Both: Potentially Contaminant GOSS _{sediment} : Low GOSS _{dissolved} : High
FLUAZIFOP-P-BUTYL $C_{19}H_{20}F_3NO_4$ CAS No. 79241-46-6 (Aryloxyphenoxypropionic acid) Herbicide	Sol _w : 0.93 mg.L ⁻¹ Log K _{ow} : 4.5 K _{oc} : 3394 KH: 4.9x10 ⁻² Pa.m ³ .mol ⁻¹ T _{1/2 water} : 78 days T _{1/2 soil} : 1 day T _{1/2 sediment} : 0.1 day	Low solubility in water High bioaccumulation Not mobile in soil Nonvolatile Moderately persistent in water Not persistent in soil Rapid degradation in sediment	GUS: (0) Transition Range EPA: Not Contaminant Both: Not Contaminant GOSS _{sediment} : Average GOSS _{dissolved} : Average
METSULFURON-METHYL $C_{14}H_{15}N_5O_6S$ CAS No. 74233-64-6	Sol _w : 2790 mg.L ⁻¹ Log K _{ow} : 1.87 K _{oc} : 12 KH: 2.9x10 ⁻⁶ Pa.m ³ .mol ⁻¹	High solubility in water Low bioaccumulation Mobile in soil Nonvolatile	GUS: 3.99 Potentially Leaching EPA: Potentially Contaminant Both: Potentially Contaminant GOSS _{sediment} : Average

(Sulfanylurea) Herbicide	T _{1/2} water: stable T _{1/2} soil: 10 days T _{1/2} sediment: 224.3 days	Stable in water Not persistent in soil Slow degradation in sediment	GOSS _{dissolved} : High
PROPANIL C ₉ H ₉ Cl ₂ NO CAS No. 709-98-8 (Anilide) Herbicide Environmental toxicity II	Sol _w : 95 mg.L ⁻¹ Log K _{ow} : 2.29 K _{oc} : 149 KH: 4.4x10 ⁻⁴ Pa.m ³ .mol ⁻¹ T _{1/2} water: stable T _{1/2} soil: 0.4 day T _{1/2} sediment: 1.25 days	Moderate solubility in water Low bioaccumulation Moderately mobile in soil Nonvolatile Stable in water Not persistent in soil Rapid degradation in sediment	GUS: -0.51 Not Leaching EPA: Potentially Contaminant Both: Transition Range GOSS _{sediment} : Low GOSS _{dissolved} : Average
IMIDACLOPRID C ₁₇ H ₂₂ ClN ₃ O CAS No. 138261-41-3 (Neonicotinoid) Insecticide Environmental toxicity III	Sol _w : 610 mg.L ⁻¹ Log K _{ow} : 0.57 K _{oc} : 225 KH: 1.7x10 ⁻¹⁰ Pa.m ³ .mol ⁻¹ T _{1/2} water: stable T _{1/2} soil: 191 days T _{1/2} sediment: 123 days	High solubility in water Low bioaccumulation Moderately mobile in soil Nonvolatile Stable in water Persistent in soil Slow degradation in sediment	GUS: (3.74) Potentially Leaching EPA: Potentially Contaminant Both: Potentially Contaminant GOSS _{sediment} : Average GOSS _{dissolved} : High
FLUTOLANIL C ₁₇ H ₁₆ F ₃ NO ₂ CAS No. 66332-96-5	Sol _w : 8.01 mg.L ⁻¹ Log K _{ow} : 3.17 K _{foc} : 735	Low solubility in water High bioaccumulation Slightly mobile in soil	GUS: (2.95) Potentially Leaching GOSS _{sediment} : Average GOSS _{dissolved} : High

(Carboxamide)	KH: 1.65×10^{-5}	Nonvolatile	
Fungicide	T _{1/2} water: stable	Stable in water	
	T _{1/2} soil: 400 days	Highly persistent in soil	
	T _{1/2} sediment: 320 days	Slow degradation in sediment	

Sol_w – solubility in water at 20 °C, Log K_{ow} – octanol/water partition coefficient at pH 7 and 20 °C, K_{oc} – adsorption coefficient, KH – Henry’s constant at 25 °C, T_{1/2} water – hydrolysis half-life at pH 7 and 20 °C, T_{1/2} soil – half-life in soil, T_{1/2} sediment – half-life in water/sediment, environmental toxicity - ANVISA

Source: Adapted from MARTINI *et al.*, 2012; PRADO, 2013; GAMA *et al.*, 2013; PPDB, 2018; ARIADNE, 2019.

3.4 Ecotoxicology of pesticides in aquatic environments and environmental risk assessment

The toxicity of pesticides in aquatic environments can be assessed by ecotoxicological tests. Table 6 shows the ecotoxicity of the substances found in the Formoso river water. This toxicity indicates effects that pesticides have on some aquatic organisms.

The toxicological classification of ANVISA (National Health Surveillance Agency) considers fluazifop-p-butyl as highly toxic, while clomazone, imidacloprid, and metsulfuron-methyl are moderately toxic, as shown in Table 6 (ANVISA, 2017). The values help us understand and prevent toxic effects on natural communities and are based on laboratory experiments that test for acute and/or chronic effects.

In acute toxicity, the effect is observed in a short period (0 to 96h) after contact with a dose of the tested substance. In chronic toxicity, organisms are exposed for a long period, thus accounting for a prolonged effect (MAZIERO *et al.*, 2016).

Effective Concentration (EC) and Lethal Concentration (LC) values are expressed in relation to 50 % of organisms and aim to estimate doses or concentrations of an agent capable of producing a response in a test organism from 24h to 96h (COSTA *et al.*, 2008).

The fact that a substance has no toxic effect on a particular aquatic organism does not indicate that this substance is not harmful to it, since the evaluation does not indicate how these substances affect biological functions (e.g., egg reproduction, development, growth and maturation) (COSTA *et al.*, 2008).

Table 6 - Ecotoxicity of pesticides found in the monitoring of Formoso river waters

Identification	Effective and lethal concentration	Ecotoxicity
CLOMAZONE Toxicological Class: III	Algae EC ₅₀ 0.136 mg.L ⁻¹	Moderate
	Fish LC ₅₀ 14.4 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic plants EC ₅₀ 34.0 mg.L ⁻¹	Low

	Aquatic invertebrates EC ₅₀ 12.7 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic crustaceans LC ₅₀ 0.53 mg.L ⁻¹	Moderate
FLUAZIFOP-P-BUTYL	Algae EC ₅₀ > 0.67 mg.L ⁻¹	Moderate
	Fish LC ₅₀ > 1.41 mg.L ⁻¹	Moderate
Toxicological Class: II	Aquatic plants EC ₅₀ > 1.4 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic invertebrates EC ₅₀ > 0.62 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic crustaceans LC ₅₀ 0.54 mg.L ⁻¹	Moderate
METSULFURON-METHYL	Algae EC ₅₀ 0.875 mg.L ⁻¹	Moderate
	Fish LC ₅₀ > 113 mg.L ⁻¹	Low
Toxicological Class: III	Aquatic plants EC ₅₀ 0.00036 mg.L ⁻¹	High
	Aquatic invertebrates EC ₅₀ > 120 mg.L ⁻¹	Low
PROPANIL	Algae EC ₅₀ 0.11 mg.L ⁻¹	Moderate
	Fish LC ₅₀ 5.4 mg.L ⁻¹	Moderate
Toxicological Class: III	Aquatic plants EC ₅₀ 64 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic invertebrates EC ₅₀ 2.39 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic crustaceans LC ₅₀ 0.35 mg.L ⁻¹	Moderate
IMIDACLOPRID	Algae EC ₅₀ > 10 mg.L ⁻¹	Low
Toxicological Class: III	Fish LC ₅₀ 0.83 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic invertebrates EC ₅₀ 85 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic crustaceans LC ₅₀ 0.034 mg.L ⁻¹	High
	Animals in the sediment LC ₅₀ 0.055 mg.L ⁻¹	High
FLUTOLANIL	Algae EC ₅₀ 0.97 mg.L ⁻¹	Moderate
Toxicological Class: III	Fish LC ₅₀ 5.40 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic plants EC ₅₀ 8 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic invertebrates EC ₅₀ > 6.8 mg.L ⁻¹	Moderate
	Aquatic crustaceans LC ₅₀ 0.080 mg.L ⁻¹	High

Algae EC₅₀ (72h), Fish LC₅₀ (96h), Aquatic plants EC₅₀ (7 days), Aquatic invertebrates EC₅₀ (48h), Aquatic crustaceans LC₅₀ (96h), Animals in the sediment LC₅₀ (96h). Source: PPDB, 2018.

Substances in Table 6 are moderately toxic to most aquatic organisms, but these are results for the individual substances.

Mixtures of toxic substances may account for additive effects, when the toxicity of the mixture is equal to the sum of the individual toxicities of each substance alone, or synergistic effect, when the toxicity of the mixture is greater than the sum of the toxicities of the substances alone (COSTA *et al.*, 2008).

The occurrence of these effects will depend on the type of mixture as well as the mode of interaction between the components of the mixture.

Therefore, although the toxicity is moderate and the values found in the study are low, these effects need to be considered when evaluating the presence of various substances present in the aquatic environment. This shows that the quantification of these substances and these ecotoxicity values together are important when assessing an environmental risk. These interactions should be evaluated to predict the toxic effects of these pesticides on the environment (COSTA *et al.*, 2008).

3.5 Pesticide tolerance limits

It should be highlighted that all active ingredients are authorized for use in Brazil (ANVISA, 2017). We emphasize, however, that propanil is not authorized for use in the European Union (PPDB, 2018).

CONAMA Resolution No. 357 of March 17, 2005 (BRASIL, 2005) does not establish limit values or the active ingredients found in Formoso river during the monitoring period of this study. Likewise, Ordinance MS No. 05 of September 28, 2017 - Consolidation Ordinance MS No. 2,914, of 12/12/2011, of the National Agency for Health Surveillance (ANVISA), also does not establish values for these substances (BRASIL, 2017). The European Community, on the other hand, accepts as a maximum concentration limit the value of $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for any pesticide in drinking water, and $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for total residues (ARMAS *et al.*, 2007).

The amount of clomazone found over the monitoring period in the sampled points exceeds by 5 times the maximum concentration limit of the European community.

Although the analyzed water is superficial and non-potable water in the region of Formoso do Araguaia, it is home to around 1825 indigenous people and is one of the largest indigenous territories in the state of Tocantins. According to Mattos, *et al* (2013), the region of the Indigenous Lands of Parque do Araguaia, shelter the Javaé, Karajá and Avá Canoeiro peoples who use this water for cultivation, hygiene and food, which is worrying.

It is not possible to establish acceptable limits for the risk of contamination of the environment by toxic substances, as for most compounds there is no accurate information as to the effects of chronic or acute exposure (CARNEIRO *et al.*, 2015).

However low the level of concern about toxicity, biodiversity will always be threatened by the action of substances outside the natural environment. The effects of one active ingredient can also be potentiated in the presence of others synergistically. Studies on this issue and the cumulative effects of pesticides are limited (CALHEIROS *et al.*, 2018).

Thus, these results highlight that the threat to the biodiversity of the Cerrado Tocantinense is increasing, the degradation of the cerrado biome is visible, and the population and agricultural expansion in the region is a fact.

The fact that other active ingredients were not detected in this matrix or that none of the active ingredients were detected in soil and sediment does not mean that they are not present in the samples, instead they can be at concentrations below the limit of quantification of the method used in the analysis.

4. CONCLUSION

There are six active ingredients present in the study region: clomazone, fluazifop-p-butyl, metsulfuron-methyl, propanil, imidacloprid, and flutolanil.

The active ingredient clomazone was quantified at all points in all trials, with concentrations reaching up to 0.538 $\mu\text{g.L}^{-1}$, five times the maximum value permitted by the European Union.

These substances are contaminating the surface waters of Formoso river, since they should not be present. Their presence can cause irreversible damage to human populations and wildlife species.

There is a need for constant monitoring of surface and groundwater in the studied region, and for pesticide analysis in the different environmental compartments of the river under study, as these substances contribute to loss of biodiversity in these ecosystems. Only in this way it will be possible to implement actions that contribute to the sustainability of natural resources.

Acknowledgments

The Federal University of Tocantins and the Postgraduate Program in Biodiversity and Biotechnology – BIONORTE, and the Environmental Chemistry and Biofuels Laboratory (LAPEQ-UFT). The present work was carried out with the support of the Coordination of Improvement of Higher Education Personnel Brazil - (CAPES) - Financing Code [001].

5. REFERENCES

AMARAL, A. B., Avaliação de mananciais subterrâneos e superficiais da bacia do Córrego Sossego considerando o uso para abastecimento doméstico e irrigação – contaminação por agrotóxico. 2011. 178 f. Dissertation (Master in Environmental Engineering) - Technological Center, Federal University of Espírito Santo, Vitória, 2011

ANA. Agência Nacional das Águas. Região **Hidrográfica do Tocantins-Araguaia**. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/planejamento/planoderecursos/Tocantins-Araguaia.aspx>>. Acesso em 08 ago. 2018.

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária- Lista de ingredientes ativos com uso autorizado e banidos no Brasil, 2017. Available at: portal.anvisa.gov.br/rss/-/asset_publisher/Zk4q6UQCj9Pn/content/id/3197746. Accessed: 16 april. 2019.

ARIADNE. Sistema de informação sobre pesticida. Comportamento ambiental. Available at: <<http://www.fsp.usp.br/nra/ariadne/comportamento-ambiental.php>>. Accessed: 07 may. 2019.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. D. F.; CAMARGO, P. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimento do Rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v. 30, p. 1119-1127, 2007. DOI:<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000500013>

AZEVEDO, J. C. R.; MOURA, E. R. R.; SANTOS, M. M. Determinação de Pesticidas na Água e Sedimento do Rio Piquiri. Rama: **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 9, n. 3, p. 651- 671. jul/set. 2016. DOI:<http://dx.doi.org/10.17765/2176-9168.2016v9n3p651-671>

BRASIL – ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária- Portaria MS Nº 05, de 28-09-2017 - Consolidação Portaria MS Nº 2.914, de 12-12-2011 que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2017.

BRASIL - Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Resolução N.º 357 de 17 de novembro de 2005: que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

CALHEIROS, D. F.; PIGNATI, W. A., PINHO, A. P.; SOUZA E LIMA, F. A. N.; SANTOS, J.; PINHO, J. S.; ROSA, E. R., Relatório Técnico Projeto: Promoção da Agroecologia e Avaliação da Contaminação por Agrotóxicos em Áreas de Proteção Ambiental na Bacia do Alto Paraguai – APA Estadual Nascentes do Rio Paraguai-Ministério da Educação, Universidade Federal de Mato Grosso -Instituto de Saúde Coletiva/Departamento de Saúde Coletiva Núcleo de Estudos Ambientais e Saúde do Trabalhador, 2018. Available at: <http://ecoa.org.br/wp-content/uploads/2018/05/988025221b5fb8dd47b50334964de19e.pdf>
Accessed: 16 april. 2019.

CARNEIRO, Fernando Ferreira (Org.) **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015.

CARVALHO, J. J.; LUZ, J. M. R.; HENRIQUE, J.; SILVA, J. G. D.; FERNANDES, R. B. A.; RIBEIRO, S. S.; SILVA, J. E. C. Biofertilizations of forage with effluents from a cattle slaughterhouse green line: impacts on physical chemical indicators of soil quality and on production biomass. **Journal of Agricultural Science**. v. 10, n. 7, p. 359-382, 2018. DOI: [10.5539/jas.v10n7p359](https://doi.org/10.5539/jas.v10n7p359)

CETESB- **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**/ Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. - São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

COHEN, S.Z.; WAUCHOPE, R.D.; KLEIN, A.W.; EADSFORTH, C.V.; GRANEY, R.L. Offsite transport of pesticides in water: mathematical models of pesticide leaching and runoff. **Pure & Applied Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 2109-2148, 1995. DOI: [10.1351/pac199567122109](https://doi.org/10.1351/pac199567122109)

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000700038>

DE GERÓNIMO, E.; APARICIO, V. C., BÁRBARO, S.; PORTOCARRERO, R.; JAIME, S.; COSTA, J. L. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. **Chemosphere**, v.107, p. 423-431, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.039>

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.18, n.12, p.1296–1301, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18n12p1296-1301>

DI LORENZO, T.; CIFONI, M.; FIASCA, B.; DI CIOCCIO, A.; GALASSI, D. M. P. Ecological risk assessment of pesticidemixtures in the alluvial aquifers of central Italy: Toward more realistic scenarios for risk mitigation. **Science of the Total Environment** v. 644 p. 161–172, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.345>

DONATO, F. F.; MARTINS, M. L.; MUNARETTO, J. S.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Development of a Multiresidue Method for Pesticide Analysis in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Determination by Gas and Liquid Chromatography with Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry. **JBCS**, v. 26, n. 10, p. 2077-2087, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150192>

DORES, E. F. G. C.; LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise preliminar. **Química Nova**, v.24, p.27-36, 2001. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000100007>

FILIZOLA, E. F.; GOMES, M. A. F. SOUZA, M.D., **Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2016.

FORBES, V. E.; HOMMEN, U.; THORBEEK, P.; HEIMBACH, F.; VAN DEN BRINK, P. J.; WOGRAM, J.; THULKE, H.; GRIMM, V. Ecological Models in Support of Regulatory Risk Assessments of Pesticides: Developing a Strategy for the Future. **Environmental Assessment and Management**, v. 5, n. 1, p. 167–172, 2009. DOI: https://doi.org/10.1897/IEAM_2008-029.1

GAMA, A.F.; OLIVEIRA, A.H.B.; CAVALCANTE, R.M. Invent. de agrotóxicos e risco de cont. química dos recursos hídricos no semiárido cearense. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 462-467, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000300017>

GOSS, D.W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v. 6, n. 3, p. 701-708, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0890037X00036083>

GUSTAFSON, D.I. Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989. DOI: <10.1002/etc.5620080411>

HANSON, N.; STARKY, J. D. Utility of population models to reduce uncertainty and increase value relevance in ecological risk assessments of pesticides: an example based on acute mortality data for Daphnids. **Integrated Environmental Assessment and Management** .v. 8, n. 2, p. 262-270, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/ieam.272>

ISHERWOOD, K. F. **Mineral Fertilizer use and the environment** – International Fertilizer Industry Association. Revised Edition. Paris. February, 2000.

KEMMERICH, M. Resíduos de agrotóxicos em ameixa, maçã, pera e pêsego: desenvolvimento de métodos de análise e monitoramento. 2017. 140f. Ph D thesis in Chemistry, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, 2017.

LOEWY, R. M.; MONZA, L. B.; V. E., SAVINI, M. C. Pesticide distribution in an agricultural environment in Argentina. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 46, p. 662–670, 2011. DOI: [10.1080/03601234.2012.592051](https://doi.org/10.1080/03601234.2012.592051)

MAGALHÃES FILHO, L. N. L. ; FIGUEROA, F. E. V. ; AMBROSIO, L. D. ; REZENDE, C. S. A. ; OLIVEIRA, R. M. DE . Characterization of water users Formoso River's Basin -TO. **Engenharia ambiental (online)** , v. 12, p. 185-199, **2015**.

MARTINI, Luiz Fernando Dias et al. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Cienc. Rural**. v.42, n.10, p.1715-1721, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782012001000001>

MATTOS, M. L. B.; MATTOS, P. H. C.; Carniello, M. F.; Araujo, E. A. S. O povo indígena Javaé da Ilha do Bananal - TO: uma reflexão sobre o desenvolvimento nessas comunidades. **Revista Cereus**. v. 5., n. 3, p. 101-116, 2013.

MAZIERO, J. S.; ROGERO, S. O.; ALEMANY, A. Ecotoxicological study of silver nanoparticle on *Daphnia similis*. **J Health Sci Inst**. v. 34, n. 3, p. 133-139, 2016.

MILHOME, M. A. L.; SOUSA, D. O. B.; LIMA, F. A. F.; NASCIMENTO, R. F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Eng. Sanit. Ambient**. v.14, n. 3, p.363-372, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522009000300010>

MONDAL, R., MUKHERJEE, A.; BISWAS, S., KOLE, R. K.; GC-MS/MS determination and ecological risk assessment of pesticides in aquatic system: A case study in Hooghly River basin in West Bengal, India. **Chemosphere**. v. 206 p. 217-230, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.168>

OLIVEIRA, A.; SILVA, N. Determinação da concentração de metais em águas do Córrego Barbado, Cuiabá – MT. **R. Gest. Sust. Ambient.**, Florianópolis, v. 2, n.1, p.47-63, abr./set. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.19177/rgsa.v2e1201347-63>

PPDB -THE PESTICIDE PROPERTIES DATABASE Other product constituents Insecticides-Herbicides-Fungicides. University of Hertfordshire, funded by UK National Sources and the EU-funded FOOTPRINT project. 2018. Available in: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/118.htm#trans>. Accessed 08 april 2019.

PRADO, G. L. Avaliação da susceptibilidade à contaminação de corpos hídricos, em áreas de cultivo e do entorno (reservas indígenas), pelo uso de agrotóxicos. 2013. Master's Dissertation in Environmental Sciences, Federal University of Tocantins, Palmas, 2013.

PRESTES, O.D.; Friggi, C.A.; Adaime, M. B.; Zanella, R. QuEChERS – um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1620-1634, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600046>

RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of aquatic toxicology: methods and application**. Washington, USA: Hemisphere Publishing, 1985. 666p.

REBELO, R.; CALDAS, E. D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. **Quím. Nova**. v.37, n.7, p.1199-1208, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140165>

SEPLAN- Secretaria do Planejamento e Orçamento – Governo do Estado do Tocantins– Perfil Do Agronegócio Tocantinense-Versão Final (P6). Março 2016.

SEPLAN- Secretaria do Planejamento e Orçamento – Governo do Estado do Tocantins– **Base de Dados Geográficos do Estado do Tocantins-** 2012, Available in: <http://www.sefaz.to.gov.br/zonamento/bases-vetoriais/base-de-dados-geograficos-do-tocantins-atualizacao-2012/> Accessed 28 may 2019.

VIEIRA, E. Impacto ambiental em área com aplicação de agrotóxicos no município de Brotas, SP. 2012. Ph D Thesis (Doctorate in Agronomy) - Faculty of Agronomic Sciences, Universidade Estadual Paulista, Botucatu., 2012.

CAPÍTULO 4

ARTIGO 4

RESÍDUOS PESTICIDAS NO RIO FORMOSO: UMA AMEAÇA À BIODIVERSIDADE NO CERRADO TOCANTINENSE, TO- BRASIL

RESUMO

A biodiversidade do Cerrado está ameaçada pelo aumento da produção agrícola no estado do Tocantins e pelo aumento do uso de pesticidas. Este trabalho investiga os níveis de resíduos de pesticidas em diferentes compartimentos ambientais (amostras de solo, sedimentos e água) do Rio Formoso, no estado do Tocantins, Brasil. A presença de pesticidas das classes de imidazolinonas e estrobirulinas por UHPLC-MS / MS foi analisada de abril de 2018 a fevereiro de 2019, o que ajudou na avaliação dos impactos dos pesticidas na biodiversidade do local de estudo. Após análise, cinco princípios ativos (azoxistrobina, fenamidona, imazethapyr, triciclazol e trifloxistrobina) foram detectados na matriz aquosa, dois princípios ativos (azoxistrobina e triciclazol) na matriz do solo, mas nenhum princípio ativo foi detectado na matriz sedimento.

PALAVRAS-CHAVE: pesticidas; água; solo; sedimento; Tocantins

ARTICLE 4

(Formatação da revista)

PESTICIDE RESIDUES IN THE FORMOSO RIVER: A THREAT TO BIODIVERSITY IN THE CERRADO OF THE TOCANTINS STATE, BRAZIL

Patricia M. Guarda^{a1,*}, Larissa da S. Gualberto ^a, Danylo B. Mendes ^a, Emerson A. Guarda ^a e José E. C. da Silva ^a

^a Laboratório de Química ambiental e biocombustíveis, Universidade Federal do Tocantins, 77001-090 Palmas – TO, Brasil. ^{a1} patriciaguarda@uft.edu.br – (63)984624455

ABSTRACT

The biodiversity of the Cerrado has been threatened by the increase in agricultural production in the state of Tocantins and by the increased use of pesticides. This work investigates the levels of pesticide residues in different environmental compartments (soil, sediment and water samples) of the Formoso River in the state of Tocantins, Brazil. The presence of pesticides of the imidazolinones and strobirulins classes by UHPLC-MS/MS were analyzed from April 2018 to February 2019, which helped in an evaluation of the impacts of pesticides on the biodiversity of the place of study. After analysis, five active principles (azoxystrobin, fenamidone, imazethapyr, tricyclazole, and trifloxystrobin) were detected in the water matrix, two active principles (azoxystrobin and tricyclazole) in the soil matrix, but no active principle was detected in the sediment matrix.

KEYWORDS: pesticides; water; soil; sediment; Tocantins

INTRODUCTION

The largest biodiversity on the planet is found in Brazil in six different biomes, namely the Amazon, Cerrado, Atlantic Forest, Caatinga, Pantanal, and Pampa (SILVA, 2012, MAGALHÃES, 2018). Each biome has different physical, chemical and biological characteristics according to soil, climate, vegetation, animals, and microorganisms. Biodiversity loss is one of the biggest threats to the global ecosystem, as it can change the functioning of biological processes, agricultural productivity and environmental sustainability (MONTEIRO, 2007). In this context, the conservation of these Brazilian biomes has been a matter of concern due to extinction threats mainly influenced by agricultural deforestation (ABUJAILE *et al.*, 2011).

The growth of agriculture in the Cerrado of Tocantins also increases the amount of foreign substances added to the environment, which reach the environmental compartments of water bodies in different ways. Such increase is not only in the amount used, but also in the

variety of substances used for different types of crops. This poses a threat to all diversity still existing in these aquatic environments.

Some aspects have caused water quality problems in the main Tocantins watersheds, such as the lack of efficient planning of use of water resources, the disorderly advance of agricultural frontiers, industrial, urban and agricultural pollution, climate variability such as droughts, among others (SEPLAN, 2016). In addition, changes in the Cerrado resulting from land use due to agrarian development, characterized by the conversion of native areas into pastures and agricultural areas, may be affecting the different communities within this biome (MESQUITA, 2011).

Biodiversity is supported by species diversity, genetic diversity and ecosystem diversity. This triad has been affected by physical pressures, degradation or loss of habitats, chemical pressures, the action of contaminants in the environment, biological pressures, introduction of exogenous substances, and/or trophic chain disruption, and elimination of key species in ecological communities (ALHO, 2005). The frequency of exposure also affects the toxicity of chemical compounds. An acute exposure to a single concentration may result in an immediate adverse effect on an organism; two successive cumulative exposures equal to a single acute exposure may have little or no effects due to organism metabolism between exposures or organism acclimatization to the compound (RAND; PETROCELLI, 1985).

The biological cycle of a pesticide includes bioconcentration in plants and animals, and incorporation into the food chain is by water or soil (OLIVEIRA; SILVA, 2013). Bioaccumulation is the process by which living beings absorb and retain substances in their organisms. Biomagnification is the increase in the concentration of a substance in organisms as the trophic level increases (ISHERWOOD, 2000). This bioamplification of the concentration in the body tissues of organisms may reach concentrations above those of the environment in which these organisms inhabit (DE GERONIMO *et al.*, 2014).

Much of the territory of the state of Tocantins is located within the cerrado biome (CARVALHO *et al.*, 2018). This biome comprises a set of ecosystems in Central Brazil. It has a large biodiversity of endemic species (MESQUITA, 2011) and is the habitat of 160,000 species of animals, plants and fungi (COBA, 2012). However, the expansion of MATOPIBA (Maranhão, Tocantins, Piauí, and Bahia) has decreased the native area of this biome and increased the conversion of natural into agricultural areas (SILVA, 2012). Biodiversity is greatly affected by human activity and the relationship between it and the functioning of the ecosystem has become the focus of studies in recent decades (ZHANG *et al.*, 2017).

Only with scientific knowledge about the Cerrado can the reduction, loss, change or degradation of habitats strongly influenced by anthropic actions be avoided. These studies can propose actions that ensure the preservation of the biodiversity of this biome (AZEVEDO *et al.*, 2016).

Considering the expansion of agriculture in the Legal Amazon region, growth of the planted area in Tocantins and in the Rio Formoso Agricultural Project and the increase in the use of pesticides, which accompanies the increase in the planted area, this study on the determination of pesticides of the classes was carried out of imidazolinones and strobirulins in environmental compartments of Rio Formoso to verify the influence of the agricultural project on the contamination of this environment.

MATERIALS AND METHODS

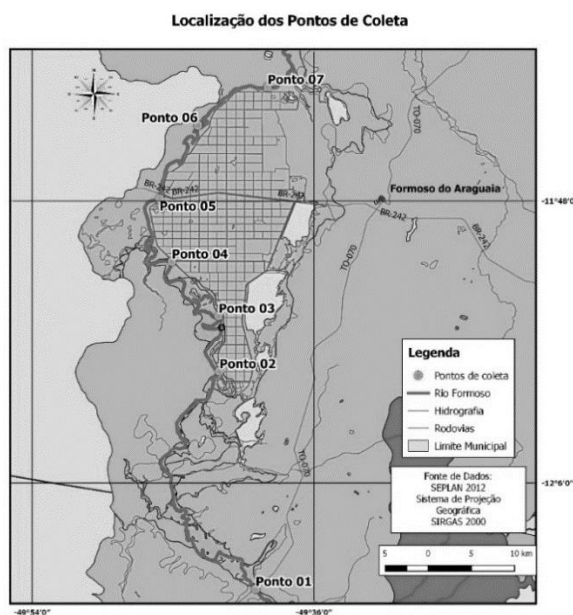
Study area and sampling

The samples were collected at seven points of the Formoso River within the Rio Formoso Agricultural Project in Formoso do Araguaia, TO, Brazil. The choice of points focused on verifying the influence of the project on river contamination. A point was selected on the river before it passed the agricultural project (P1), five points along the project (P2 to P6), and one point after the project (P7), as shown in Figure 1. The four campaigns were held in April (Campaign 1-C1) in the rainy season, July (Campaign 2- C2), October (Campaign 3-C3), conducted in the dry season of 2018, and February 2019 (Campaign 4- C4) in the rainy season.

Pesticides were analyzed by a UHPLC-MS/MS from Waters (USA), namely imazamoxy, imazapyr, imazapyr, imazethapyr, imazaquin, phenimidone, azoxystrobinam methyl cremoxim, piraclostrobin, trifloxystribin, and tricyclazole (KEMMERICH, 2017). For the analysis of the pesticides, soil, sediment and water, samples were collected and stored according to Filizola *et al.* (2016) and CETESB (2011) and analyzed within 48 hours after collection.

For soil samples, approximately 2 kg of the surface layer were collected up to 20 cm deep, 5 to 10 m from the riverbank, in a composite sampling. For sediment samples, approximately 2 kg of the surface layer were collected 5 to 10 m from the riverbank, in a composite sampling, with a modified Petersen stainless steel collector. Water samples were collected from the surface of the water body 5 to 10 m from the riverbank due to a large difference in river depth at different collection times. Simple sampling was performed, and samples were packed in 500 mL amber flasks.

Figure 1- Image with sample area and collection points.



Source: SEPLAN, 2012.

Pre-treatment of soil and sediment samples

Sediment and soil samples were prepared for extraction analysis using the modified QuEChERS method. The method used acidified acetonitrile as extraction solvent; for the partition step, the salts used were magnesium sulfate and sodium chloride. The extracts were cleaned by dispersive solid phase extraction (d-SPE). For the d-SPE step, magnesium sulfate and octadecylsilane (C18) and secondary primary amine (PSA) solvents were used. The extracts were then stirred, centrifuged and filtered. Prior to UHPLC-MS/MS analysis, samples were diluted five times in ultrapure water (PRESTES, 2009).

Pre-treatment of water samples

For pesticide analysis in water samples, a solid phase extraction (SPE) was performed. For the SPE procedure, Oasis[®] HLB cartridges were used, 100 mL of sample were percolated and eluted with the acidified mixture MeOH:MeCN (1:1, v/v). Before chromatographic injection, samples were diluted twice in ultrapure water (DONATO, 2015).

Instrumental Analysis

The analyses were performed by ultra-high performance liquid chromatography coupled with a UHPLC-MS/MS serial mass spectrometry equipped with liquid chromatograph; triple quadrupole MS detector, Xevo TQ; electrospray ionization interface/source; peak nitrogen generator; solvent controller system (binary pump system) for high pressure gradient operation;

Acquity UPLC[®] BEH C18 analytical column (50 × 2.1 mm, 1.7 μm) manufactured by Waters (USA); and data acquisition system using the *MassLynx* 4.1 software (Waters, USA). The monitoring of selected reactions was used for quantification and identification of analytes. The mobile phase was (A) water:methanol (98:2, v/v) and (B) methanol, both containing 5 mmol.L⁻¹ of ammonium formate and 0.1 % formic acid (v/v); flow rate of 0.225 mL.min⁻¹ and 10 μL injection volume. A gradient elution mode [time (min),% A, % B] was used: [0.95, 5], [0.25, 95, 5], [7.75, 5, 95], [8.5, 5, 95], [8.51, 95, 5], [10, 95, 5], respectively (KEMMERICH, 2017).

RESULTS AND DISCUSSION

Pesticides in the sediment

After analysis of sediment samples, all results found were below the limits of detection (LOD) and the limits of quantification (LOQ), thus considering that the active principles were not present in the sediment samples.

Pesticides in the soil

In the soil, only the active principles azoxystrobin and tricyclazole were found with values below the LOQ of the method, which was 0.008 μg.Kg⁻¹.

In campaigns C2 and C3, at points P5 and P4, azoxystrobin was found. Tricyclazole was found in C3 at P4 and P5, and in C4 at P5. At these points, there was no riparian forest protecting the Formoso riverbed, which may be one of the factors that led to contamination, mainly in the dry period in the region. For all active principles in soil analysis, the LOQ and LOD values of the method were 0.003 μg.Kg⁻¹ and 0.008 μg.Kg⁻¹, respectively, for all pesticides studied, except for methyl cremoxim, which had values of 0.010 and 0.033 μg.Kg⁻¹, respectively, in C2.

All results found for the other active ingredients in soil collection campaigns were below these limits. There is no legislation in Brazil establishing levels of pesticide contamination in the soil. It cannot be established if the values found are allowed by the legislation (ALHO, 2005).

Pesticides in the water

Some active ingredients were not detected in the water: imazamoxy, imazapic, imazapyr, imazaquin, cremoxim methyl, and piraclostrobina.

For all active principles in waters analysis, the LOQ and LOD values of the method were 0.006 μg.L⁻¹ and 0.020 μg.L⁻¹, respectively, for all pesticides studied, except for methyl

cremoxim, imazapir and imazamoxi, which had values of 0.012 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and 0.040 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectively, in C2.

In C1, which was performed at the end of the region's rainy season, only tricyclazol was found from P4 to P7, with a value below the LOQ of the methods (0.020 $\mu\text{g.L}^{-1}$), indicating that contamination arises in the river when it passes along the margin of the agricultural project.

The C3 was performed in the dry season in the region. In this campaign, at P1 and P2, a lower concentration than the LOQ of the method was found for fenamidone and azoxystrobin. The contamination by these active ingredients were already detected at P1 before the river passed along the agricultural project, indicating that contamination by these substances occurs even before its influence. By evaluating the results for these substances, we found that they dilute along the river and are no longer detected from P3.

At P5 and P6, tricyclazole and trifloxystrobin were found; at P7, tricyclazole had values lower than the LOQ. Contamination by these active principles arises within the agricultural project and continues until the river passes along it. Tricyclazole contamination remained in the C4 at P4, P5 and P7 (concentration lower than LOQ). In this campaign, it was quantified with a concentration of 0.022 $\mu\text{g.L}^{-1}$ at P6. Contamination by these substances is constant in the Formoso River if we consider the region studied and arise within the agricultural project.

The imazethapyr was quantified in C3 at P4 with a concentration of 0.021 $\mu\text{g.L}^{-1}$. After analyzing all data, the most critical points of contamination are from P4 because they are points where most of the active ingredients were found, both in water and on the riverbank soil, in most campaigns. The Formoso River, when passing the margin of the agricultural project, is being impacted by it.

After the study, the dry season in the region where the river is lower is the most critical period for threat to biodiversity.

In total, five active ingredients were found in water, namely tricyclazole, trifloxystrobin, imazethapyr, fenamidone and azoxystrobin.

All detected substances are authorized for use in Brazil. Tricyclazole and imazethapyr are not authorized in the European Union and are classified as with a medium to high toxicity. Despite the common occurrence of pesticide mixtures, legislation generally assesses the risk of a substance individually, but all compounds can contribute to the toxicity of the overall mixture even if they occur individually at concentrations that are not harmful to freshwater biota (DI LORENZO *et al.*, 2018).

While some active ingredients were not detected in the monitoring period and others were not found in all campaigns, this sporadic detection does not indicate that these substances

are not contaminating the water body, as the detection of pesticides in natural environments (uncontrolled) is difficult because several dynamic processes are involved in these environments (dilution, dispersion, decomposition, hydrolysis, photolysis) (CALHEIROS *et al.*, 2018).

The mobility and persistence of pesticides in the environment are related to water runoff intensity, rainfall and environmental temperature (AZEVEDO *et al.*, 2016). The effects of dilution and low solubility of pesticides in water are responsible for their low concentration. However, after heavy rainfalls, high concentrations may occur when high doses have been applied (DORES; LAMONICA, 2001).

Although pesticide residue concentrations are often low and within the values recommended by aquatic life and human safety legislation, there are two mechanisms of pesticide absorption within aquatic ecosystems, i.e., bioaccumulation and biomagnification, which increase their toxic potential (UPADHI; WOKOMA, 2012). The effects of an active ingredient may also be potentiated in the presence of others synergistically. Studies on this and on the cumulative effects of pesticides are limited (CALHEIROS *et al.*, 2018).

Thus, according to the results, it is evident that the threat to the biodiversity of the Tocantins Cerrado is increasing every day. This is because, after the study, two contaminated environmental compartments (soil and water) were found, with five substances of medium to high toxicological classes. The degradation of the cerrado biome is threatened by the agricultural expansion of the studied region.

REFERENCES

- ABURJAILE, S. B.; SILVA, M. P.; BATISTA, E. A. F. S.; BARBOSA, L. P. J. L.; BARBOSA, F. H. F. Pesquisa e caracterização da diversidade microbiana do solo na região de São José do Buriti- MG, em decorrência da substituição de cobertura florestal nativa (Cerrado) por plantações de eucalipto. **Ciência Equatorial**, v. 1, n. 2, 2011.
- ALHO, C.J.R. Desafios para a conservação do Cerrado, em face das atuais tendências de uso e ocupação. In: SCARIOT, A.; SOUSA-SILVA, J.C.; FELFILI, J.M. (Org.). **Cerrado: ecologia, biodiversidade e conservação**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, p. 367-381, 2005.
- AZEVEDO, J. C. R.; MOURA, E. R. R.; SANTOS, M. M. Determinação de Pesticidas na Água e Sedimento do Rio Piquiri. Rama: **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v 9, n 3, p 651- 671. jul/set, 2016.
- CALHEIROS, D. F.; PIGNATI, W. A., PINHO, A. P.; SOUZA E LIMA, F. A. N.; SANTOS, J.; PINHO, J. S.; ROSA, E. R., Relatório Técnico Projeto: Promoção da Agroecologia e

Avaliação da Contaminação por Agrotóxicos em Áreas de Proteção Ambiental na Bacia do Alto Paraguai – APA Estadual Nascentes do Rio Paraguai-Ministério da Educação, Universidade Federal de Mato Grosso -Instituto de Saúde Coletiva/Departamento de Saúde Coletiva Núcleo de Estudos Ambientais e Saúde do Trabalhador, 2018. Available in: <http://ecoa.org.br/wp-content/uploads/2018/05/988025221b5fb8dd47b50334964de19e.pdf> Accessed 6 april 2019.

CARVALHO, J. J.; LUZ, J. M. R.; HENRIQUE, J.; SILVA, J. G. D.; FERNANDES, R. B. A.; RIBEIRO, S. S.; SILVA, J. E. C. Biofertilizations of forage with effluents from a cattle slaughterhouse green line: impacts on physical chemical indicators of soil quality and on production biomass. **Journal of Agricultural Science**. v. 10, n. 7, p. 359-382, 2018.

CETESB- **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos** / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. -- São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

DE GERÓNIMO, E.; APARICIO, V. C., BÁRBARO, S.; PORTOCARRERO, R.; JAIME, S.; COSTA, J. L. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. **Chemosphere**, v.107, p.423-431, 2014.

DI LORENZO, T.; CIFONI, M.; FIASCA, B.; DI CIOCCIO, A.; GALASSI, D. M. P. Ecological risk assessment of pesticidemixtures in the alluvial aquifers of central Italy: Toward more realistic scenarios for risk mitigation **Science of the Total Environment** v. 644 p. 161–172, 2018.

DONATO, F. F.; MARTINS, M. L.; MUNARETTO, J. S.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Development of a Multiresidue Method for Pesticide Analysis in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Determination by Gas and Liquid Chromatography with Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry. **JBCS**, v. 26, n. 10, p. 2077-2087, 2015.

DORES, E. F. G. C.; LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise preliminar. **Química Nova**, v.24, p. 27-36, 2001.

FILIZOLA, E. F.; GOMES, M. A. F. SOUZA, M.D., **Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2016.

ISHERWOOD, K. F. **Mineral Fertilizer use and the environment** – International Fertilizer Industry Association. Revised Edition. Paris. February, 2000.

KEMMERICH, M. Resíduos de agrotóxicos em ameixa, maçã, pera e pêssego: desenvolvimento de métodos de análise e monitoramento. 2017. 140f. PhD thesis in Chemistry, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, 2017.

KUSSUMI, T. A. Desenvolvimento de método multiresíduo para determinação de pesticidas benzimidazol, carbamatos e triazinas em milho por Cromatografia líquida acoplada a espectroscopia de massa em tandem e sua certificação. 2007. 150f. Dissertation (Master of Science in the area of Nuclear Materials Technology) Institute of Energy and Nuclear Research, São Paulo, 2007.

MAGALHAES, L. Biomas Brasileiros. Toda Matéria, 2018. Available in: https://www.suapesquisa.com/meio_ambiente/mapa_biombras_brasil.htm. Accessed 27 march 2019.

MESQUITA, V. A. Caracterização da diversidade microbiológica de solos do Cerrado de Minas Gerais por eletroforese em gel de gradientes desnaturante (DGGE). 2011. 71f. Dissertation (Master in Agricultural Microbiology), Federal University of Lavras, Lavras, 2011.

MONTEIRO, G. G. Análise da comunidade de fungos em solos da Amazônia por eletroforese em gel com gradiente desnaturante (DGGE). 2007. 48f. Dissertation (Master in Agricultural Microbiology), Federal University of Lavras, Lavras, 2007.

OLIVEIRA, A.; SILVA, N. determinação da concentração de metais em águas do Córrego Barbado, Cuiabá – MT. **R. Gest. Sust. Ambient.**, Florianópolis, v. 2, n.1, p. 47-63, abr./set. 2013.

PRESTES, O.D.; Friggi, C.A.; Adaime, M. B.; Zanella, R. QuEChERS – um método moderno de preparo de amostra para determinação multiresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1620-1634, 2009.

RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of aquatic toxicology: methods and application**. Washington, USA: Hemisphere Publishing, 1985. 666p.

SEPLAN- Secretaria do Planejamento e Orçamento – Governo do Estado do Tocantins– Perfil Do Agronegócio Tocantinense-Versão Final (P6). Março 2016

SEPLAN- Secretaria do Planejamento e Orçamento – Governo do Estado do Tocantins– **Base de Dados Geográficos do Estado do Tocantins-** 2012, Disponível em: <http://www.sefaz.to.gov.br/zoneamento/bases-vetoriais/base-de-dados-geograficos-do-tocantins-atualizacao-2012/> Acesso em: 28 maio 2019.

SILVA, M., R. S. S. Diversidade de comunidades bacterianas de solos do Cerrado em resposta a diferentes alterações dos ecossistemas, 2012. 154f. Thesis (Doctorate in Ecology). Institute of Biological Sciences, Department of Ecology, Federal University of Brasília, Brasília, 2012.

UPADHI, F; WOKOMA, O.A.F. Examination of Some Pesticide Residues in Surface Water, Sediment and Fish Tissue of Elechi Creek, Niger Delta, Nigeria **Research Journal of Environmental and Earth Sciences** n. 4, v. 11, p. 939-944, 2012.

ZHANG, M.; LIANG, Y.; SONG, A.; YU, B.; ZENG, X.; CHEN, M.; YIN, H.; ZHANG, X.; SUN, B.; FAN. F. Loss of soil microbial diversity may increase insecticide uptake by crop. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. v. 204, p. 84-91, 2017.

CAPÍTULO 5
ARTIGO 5
MONITORANDO A QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO FORMOSO, TOCANTINS,
BRASIL

RESUMO

A expansão da fronteira agrícola representa uma grande ameaça à qualidade dos corpos d'água, conservação e biodiversidade dos biomas. Na região hidrográfica de Tocantins-Araguaia está localizado o maior projeto de arroz do tipo inundação irrigada do mundo e, com cultivo de soja na entressafra. Considerando a grande importância econômica, ambiental e social da área, o objetivo deste estudo foi avaliar a qualidade da água do Rio Formoso, no município de Formoso do Araguaia, Tocantins, Brasil, e identificar os locais críticos de poluição na região na área de influência do projeto agrícola do Formoso do Araguaia - TO. O monitoramento ocorreu entre abril de 2018 e fevereiro de 2019, durante períodos de seca e chuva. A qualidade da água foi avaliada com base na determinação de 34 parâmetros físico-químicos e 2 parâmetros microbiológicos. A comparação dos valores obtidos com os limites permitidos pela legislação para as águas da classe II apontou amostras com altos valores de fósforo totais, o que pode levar a fenômenos de eutrofização, concentrações acima do esperado de metais como Fe, Cu e Mn e amostras com baixo valor de oxigênio dissolvido. A análise de componentes principais (PCA) mostrou pouca variação dos parâmetros ao longo do rio, ou seja, homogeneidade nos diferentes pontos avaliados na mesma coleta; no entanto, a comparação entre coletas, com diferentes sazonalidades, revelou resultados bastante diferentes, reforçando que as variações sazonais podem agravar as mudanças na qualidade da água do rio.

PALAVRAS-CHAVES: contaminação da água; PCA; Indicadores de qualidade da água; Fronteiras agrícolas.

ARTICLE 5

(Formatação da revista)

MONITORING THE WATER QUALITY OF THE FORMOSO RIVER, TOCANTINS, BRAZIL

Patricia M. Guarda^{a1,*}, Magale Karine D. Rambo ^b(orcid.org/0000-0003-2529-9574), Mayana M. D. Machado^a (orcid.org/0000-0001-5872-6320), Fabrício de O. Ramos^a (orcid.org/0000-0002-4132-375X) Danylo B. Mendes ^a(orcid.org/0000-0002-2115-9796), Emerson A. Guarda ^a(orcid.org/0000-0003-0227-3881) and José E. C. da Silva ^a (orcid.org/0000-0002-8776-389X)

^a Environmental Chemistry and Biofuels Laboratory, Federal University of Tocantins, 77001-090 Palmas - TO, Brazil. ^{a1} patriciaguarda@uft.edu.br - +5563984624455

^b Multi-User Laboratory for Physical and Chemical Analysis of soil, air and water.

ABSTRACT

The expansion of the agricultural frontier poses a major threat to the quality of water bodies, conservation and biodiversity of biomes. In the Tocantins-Araguaia hydrographic region is located the largest irrigated flood type rice project in the world, and in the inter-harvest period, the area is still used for soybean production. Considering the great economic, environmental and social importance of the area, the objective of this study was to evaluate the water quality of the Formoso River, in the municipality of Formoso do Araguaia, Tocantins, Brazil, and to identify the critical sites of pollution in the area of influence of the agricultural project of Formoso do Araguaia - TO. The monitoring occurred between April 2018 and February 2019, during periods of drought and drought. The water quality was evaluated based on the determination of 34 physical-chemical and 2 microbiological parameters. The comparison of the values obtained with the limits allowed by the legislation for class II waters pointed out samples with high total phosphorus values, which can lead to eutrophication phenomena, concentrations above the expected of metals such as Fe, Cu and Mn and samples with low percentage of dissolved oxygen. The main component analysis (PCA) showed little variation along the river, i.e., homogeneity in the different points evaluated in the same collection; however, the comparison between collections with different seasonalities revealed quite divergent results, reinforcing that seasonal variations can aggravate the changes in the water quality of the river.

Keywords: Water contamination; PCA; Water quality indicators; Agricultural boundaries.

Introduction

Safe and available water is vital and indispensable for living beings (Dusabe *et al.* 2019), and monitoring water quality is fundamental for water resources management (Pinto *et al.* 2019). Brazil has an immense diversity of aquatic environments, for various uses, such as: human consumption, irrigation and recreation (Arias *et al.* 2007).

However, anthropogenic activities have been rapidly and intensely affecting this water quality and quantity (Souza *et al.* 2016). Irrigation used in agriculture is the most water-intensive anthropic activity in the

world, intended for the irrigation of grain, fruit and vegetable crops (Queiroz *et al.* 2008).

The growth of agriculture in the Cerrado of Tocantins also increases the amount of foreign substances that are added to the environment that arrive in different ways in the water bodies. This increase is not only in the quantity used, but in the variety of substances, in the most different types of cultures, which brings a danger to all the biological diversity existing in these aquatic environments.

Contamination, caused by the release into the environment of substances such as fertilizers and pesticides with toxic compounds, occurs in both surface and groundwater (Bortoleto *et al.* 2015, Niu *et al.* 2019). Even if these substances reach rivers and lakes in small quantities, bioaccumulation will make their action highly harmful along the food chains, which at some point, will reach humans (Oliveira, 2007).

The Tocantins-Araguaia Basin has been suffering several impacts related to the use and occupation of land in activities such as agriculture, livestock and mining. Cattle ranching, for example, has been causing damage to the trampling of cattle that causes mechanical pressure on the soil and on grasses and herbaceous cover, with this speed of water infiltration decreases (water slowly penetrates the soil), so less water is stored in the soil profile and groundwater levels. In addition, native vegetation has been replaced by plantations and pastures (SEPLAN 2016).

The state of Tocantins is home to the Formoso River Irrigation project, located in the municipality of Formoso do Araguaia, in the state's southwestern region. It is considered the world's largest flood-type irrigated rice project, in a continuous area, with a sub-flood system. In the dry period there is production of certified soybeans and watermelon, in the rainy period it is occupied with irrigated rice (Silva 2015). The agricultural project region is characterized by a region dominated by agriculture and cattle ranching with few areas of forest and Cerrado Park.

In view of the great economic, social and environmental importance of the region for the state and for the country, this study aimed to seasonally evaluate the quality of the surface water of the Formoso River. Thus, water quality criteria are established in order to ensure environmental protection. Knowledge of these parameters established by legislation ensures that the integrity of ecosystems is not affected by the management of water quality, and its perfect functioning requires that certain physical, chemical and biological conditions be respected (Queiroz *et al.* 2008). The results of these parameters allow an efficient management of water resources in a sustainable manner (Ortoletto *et al.* 2015; Pinto *et al.* 2019).

Thus, the environmental monitoring of a water body is essential to ensure that toxic substances do not alter the quality of water and its use, because the concentration, transport, transformation and final disposal of a contaminant in an aquatic environment influence not only the life of humans, but the entire aquatic biota. Knowing the processes that affect the quality of water and its interference in the reservoir, Knowing the processes that affect the quality of water and its interference in the reservoir can act to ensure its quality and sustainability, can act to ensure its quality and sustainability.

Materials and methods

Description of the study area

According to the hydrographic division of ANA - National Water Agency (2018), the Formoso River basin has a drainage area of 21,328.57 km², about 7.7 % of the total area of the State of Tocantins and 5.6 % of

the Araguaia River basin. The Formoso River basin covers part of the territory of 21 municipalities in the states of Tocantins and Goiás, between the geographical coordinates 10°28' and 13°16' S and 48°50' and 49°57' W, according to Figure 1.

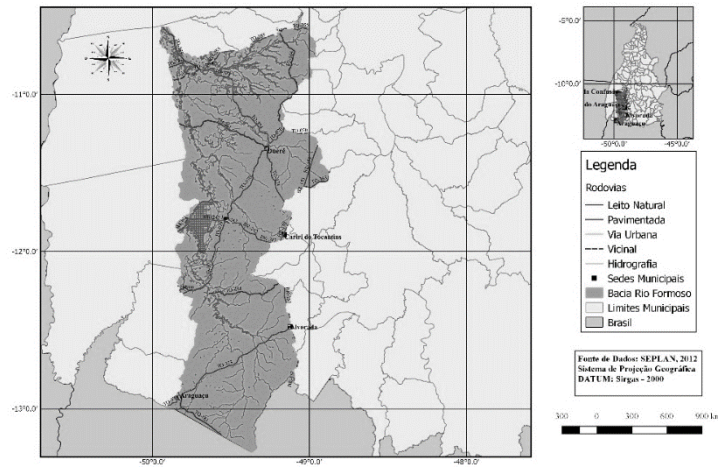


Fig. 1 Formoso River Basin (SEPLAN 2012).

The Formoso River basin has an economy centered on agriculture and cattle raising, with a strong insertion of irrigated agriculture. More precisely on the banks of the Formoso River, rice, beans, corn, soybeans, melons, watermelons, among other crops prevail.

The Formoso River Irrigation Project is located within the tropical floodplain at the western end of the banana basin, characterized by a low altitude flat area, in the municipality of Formoso do Araguaia, southwest region of the state of Tocantins. It is considered the largest flood-type irrigated rice project in the world, in a continuous area, with a sub-flood system, for the production of certified soybeans in the dry period.

The agricultural project region is characterized by a region dominated by agriculture and cattle ranching with few areas of forest and Cerrado Park, as shown in Figure 2.

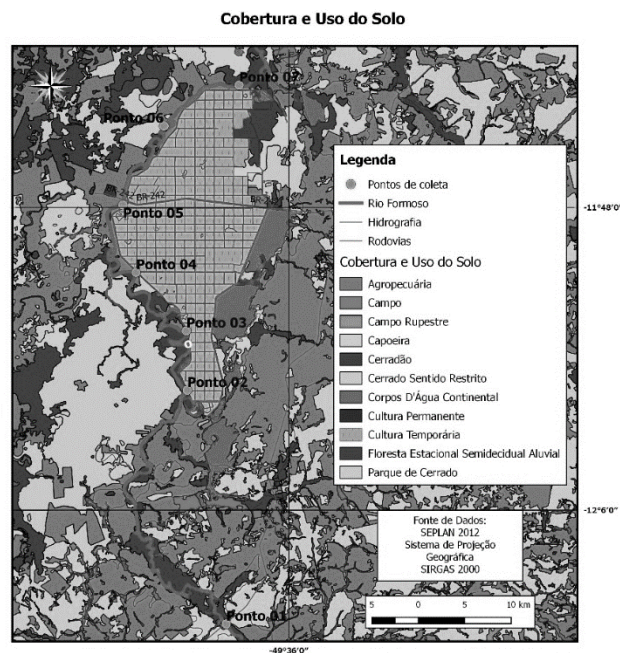


Fig. 2 Land cover, use and occupation in the study region and sampling points (SEPLAN 2012).

Sampling procedure

The samples were collected in 7 points of the Formoso River, in the region of the Formoso Agricultural Project, in Formoso do Araguaia-TO. Selected if a point on the river before it passes through the agricultural project (P1), five points along the project (P2 to P6), one point after the river passes the project margin (P7), as can be seen in Figure 3, with the checkered area being the Agricultural Project.

The four campaigns were held on their respective dates: in April 2018 (Campaign - C1), held in the rainy period, July 2018 (Campaign 2 - C2), October 2018 (Campaign 3- C3), held in the dry period and February 2019 (Campaign 4 - C4), held in the rainy period.

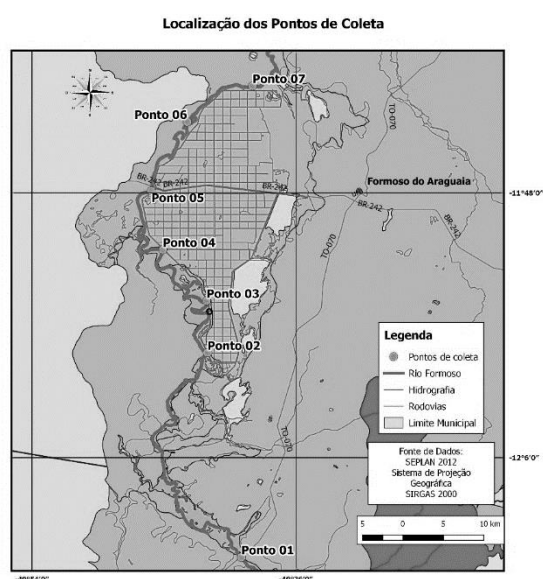


Fig. 3 Image of sample collection points (SEPLAN, 2012).

The seasons of the campaigns were chosen randomly, with quarterly frequency to have two samples in rainy period where, in the agricultural project, irrigated rice is planted in almost its entirety and two samples in the dry period, where 70 % of the project is with soybeans for seed and in the other 30 % have beans, watermelon and melon.

The samples were collected according to CETESB (2011), packed in specific containers for each type of analysis, cooled and sent to the Laboratory.

Analysis of physical, chemical and microbiological variables

Analyses such as pH, air and water temperature, dissolved oxygen (OD), conductivity, turbidity and total dissolved solids, salinity, redox potential were performed using a multiparametric probe (brand: Horiba, model: U-52G) and performed at the collection site, not requiring storage for transport.

The analytical methods used to determine the variables followed the procedures and methodologies recommended in the *Standard methods for the examination of water and wastewater* (APHA 2005). For the parameters: Chemical Oxygen Demand, Hardness (Ca^{2+} , Mg^{2+} , total), Alkalinity (Bicarbonate, Carbonate, Total),

Chlorides it was used the Titulometric method. For the analysis of ammonia, nitrite, nitrate, fluoride, sulfate, sulfide, chlorophyll a, dissolved phosphorus, orthophosphate, total phosphorus, true color, apparent color, the spectrophotometric methods (UV Spectrophotometer/Digital Visible, brand: HACH, model DR5000) were used. The analysis of Biochemical Oxygen Demand, Nitrogen used the differentiation method and for Organic Nitrogen, Kjeldal method (Nitrogen Distiller, brand: Tecnal, model: TE-0363) The suspended solids (fixed, total, organic matter) were analyzed by the gravimetric method and Sedimentary Total Solids.

Analysis of analyzed metals Fe, Al, Mn, Cr, Cu, Zn by spectrophotometric method (UV Spectrophotometer/Digital Visible, brand: HACH, model DR5000). Total coliforms and *Escherichia coli* by Colilert method (Incubator model: TE-4200, Tecnal brand scientific equipment and Quanti-Tray Sealer Seder, model 89-10894-02, Sovereign Brazil brand).

Statistical analysis

Multivariate and statistical analyses were performed using the Unscrambler 10.3 software for principal component analysis (PCA) and Origin. 6.0 for the construction of graphs and illustrative figures. The PCA was performed with the data normalized and using 3 factors, without any type of rotation. The objective of the PCA was to obtain an exploratory analysis verifying possible groupings of samples, and also verifying the relationship that exists between the samples (scores) and the variables (weights).

The PCA is a mathematical procedure in which it is possible to design the data matrix with many variables, in a smaller space, reducing the dimensionality of the data set. Thus, a new system of axes is built, which can be called main components (PC) or factors, and which represent the data matrix. As a result, the most important and relevant information becomes easier to interpret (Brereton 2000).

Results and discussions

Evaluation of the results obtained with the physical, chemical and microbiological analyses of water

The values obtained after the physical, chemical and microbiological analyses are presented in Table 1. These are compared with the values established by the Brazilian legislation obtained in resolution number 357, of March 17, 2005 of CONAMA (Brazil, 2005), which establishes water quality classes based on the use of water bodies and determines maximum limits for parameters that ensure the quality and balance of aquatic ecosystems. In the present study, the values for class II were used as reference.

Table 1 - Results of the physical, chemical and microbiological variables analyzed at the points monitored

		C1							C2						
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
T	°C	26,00	26,50	26,40	26,55	26,86	26,76	26,83	25,65	29,32	29,27	28,37	28,63	28,52	27,49
Cond	µS.cm ⁻¹	41,00	37,00	36,00	36,00	34,00	36,00	35,00	42,00	72,00	77,00	91,00	77,00	70,00	68,00
Turb	NTU	6,80	4,70	4,40	3,60	2,30	2,30	3,30	11,22	14,20	22,80	43,70	17,70	19,50	17,10
STD	mg.L ⁻¹	27,00	23,00	23,00	24,00	22,00	23,00	23,00	270,00	46,00	50,00	59,00	50,00	45,00	44,00
Color Ap	mg pt. L ⁻¹	87,00	84,00	97,00	106,00	70,00	71,00	80,00	89,00	80,00	15,00	13,00	8,00	19,00	13,00
Color view	pt. L ⁻¹	74,00	73,00	72,00	70,00	54,00	56,00	57,00	22,00	15,00	6,00	8,00	5,00	6,00	
OD	mg.L ⁻¹	7,30	3,83	3,31	2,55	2,94	3,19	3,27	4,24	5,94	6,34	5,85	6,72	5,27	5,41
BOD	mg.L ⁻¹	3,95	4,47	4,76	4,60	4,68	4,70	3,20	2,36	0,77	1,71	1,10	1,60	2,20	2,08
COD	mg.L ⁻¹	9,00	4,00	5,00	5,00	4,00	3,00	5,00	5,00	3,70	4,80	4,30	12,20	4,90	5,90
pH		7,12	6,63	6,46	6,51	6,60	6,61	6,69	7,55	7,84	6,66	7,20	6,80	7,60	NA
PR	mV	247,00	285,00	309,00	289,00	290,00	274,00	300,00	277,00	300,00	295,00	278,00	309,00	157,00	335,00
Ammonia	mg.L ⁻¹	0,34	0,38	0,38	0,40	0,32	0,33	0,32	0,11	0,17	0,08	0,02	0,09	<0,02	0,14
Nitrite	mg.L ⁻¹	0,018	0,018	0,015	0,013	0,011	0,012	0,014	0,007	0,007	0,007	0,006	0,005	0,008	0,006
Nitrate	mg.L ⁻¹	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,20	0,20	0,40	0,40	0,30	0,30	0,30	0,40	0,40
N org	mg.L ⁻¹	0,47	0,93	1,40	0,93	0,47	0,47	0,47	2,80	2,80	1,87	0,93	2,80	3,73	0,93
N total	mg.L ⁻¹	0,93	1,43	1,90	1,45	0,90	1,01	1,00	3,32	3,38	2,25	1,26	3,20	4,16	1,48
P total	mg.L ⁻¹	0,26	0,29	0,40	0,24	0,32	0,24	0,22	0,27	0,25	0,25	0,20	0,16	0,22	0,19
P diss	mg.L ⁻¹	0,22	0,24	0,28	0,22	0,20	0,21	0,21	0,24	0,18	0,20	0,17	0,14	0,16	0,15
Ortof	mg.L ⁻¹	0,31	0,18	0,27	0,11	<0,02	0,21	0,22	0,21	0,50	0,13	0,21	0,04	0,17	0,15
Chlorides	mg.L ⁻¹	5,97	5,64	5,64	5,70	6,96	7,09	6,23	7,01	5,77	4,79	6,36	5,06	6,42	5,84
Fe Total	mg.L ⁻¹	1,52	1,34	1,29	1,26	1,14	1,12	1,25	0,60	0,21	0,20	0,14	0,09	0,50	0,24
Mn Total	mg.L ⁻¹	0,028	0,054	0,055	0,047	0,044	0,042	0,088	0,600	0,210	0,200	0,140	0,090	0,500	0,240
Zn Total	mg.L ⁻¹	<0,01	0,01	<0,01	0,02	0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01
Cr Total	mg.L ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	<0,01	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01
Al Total	mg.L ⁻¹	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,031	0,032	0,017	0,019	0,025	0,026	0,009
Cu Total	mg.L ⁻¹	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,08	0,1	0,07	0,04	<0,02	0,03	0,05
Carb	mg.L ⁻¹	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bicarb	mg.L ⁻¹	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	30,00	40,00	42,00	46,00	36,00	36,00	34,00
Alc Total	mg.L ⁻¹	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	30,00	40,00	42,00	46,00	36,00	36,00	34,00
Dur Ca	mg.L ⁻¹	8,08	8,08	8,08	8,08	8,08	8,08	6,06	8,08	18,18	18,18	28,28	20,20	18,18	0,01
Dur Mg	mg.L ⁻¹	6,06	8,08	10,10	10,10	8,08	8,08	8,26	8,08	14,14	16,16	14,14	14,14	8,08	0,19

Dur Total	mg.L ⁻¹	14,14	16,16	18,18	18,18	16,16	16,16	14,32	16,16	32,32	34,34	42,42	34,34	26,26	0,20
Sulphate	mg.L ⁻¹	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00
Fluoride	mg.L ⁻¹	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,19	0,27	0,62	0,48	0,4	0,31	0,49
OSH	mg.L ⁻¹	12,00	4,40	9,33	3,20	6,40	6,00	16,00	34,40	32,40	22,00	18,80	13,20	20,00	11,60
SSF	mg.L ⁻¹	9,20	1,60	5,33	1,60	4,80	5,60	11,60	27,20	25,20	16,40	14,40	2,80	15,20	6,80
MO	mg.L ⁻¹	2,80	2,80	4,00	1,60	1,60	0,40	4,40	7,20	7,20	5,60	4,40	10,40	4,80	4,80
STS	mL/L/h	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,15	<0,1	<0,1	0,2	0,1
RT	mg.L ⁻¹	46,00	70,00	50,00	61,00	48,00	53,00	55,00	62,00	69,00	61,00	72,00	71,41	52,00	74,58
Chlorine a	µg.L ⁻¹	0,79	0,79	0,99	1,18	1,58	0,79	0,99	3,15	6,11	6,11	5,91	3,94	8,08	7,88
Salt	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Coli Totals	NMP. 100 mL ⁻¹	> 2419	> 2419	> 2419	> 2419	> 2419	> 2419	> 2419	>2419	>2419	>2419	>2419	1553	>2419	>2419
And Coli	NMP. 100 mL ⁻¹	77,60	172,20	98,70	816,40	290,90	275,50	920,80	116,90	41,40	40,40	219,70	31,50	1986,3	290,90
		C3							C4						
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
T	°C	32,00	32,80	30,42	28,89	24,73	31,20	31,42	31,72	29,35	30,25	30,34	31,32	31,00	32,25
Cond	µS.cm ⁻¹	57,00	107,00	120,00	130,00	129,00	121,00	119,00	46,000	48,000	51,000	57,000	56,000	54,000	56,000
Turb	NTU	17,60	26,20	26,00	28,40	22,60	17,20	14,60	27,4	59,60	40,50	41,80	19,00	17,50	32,10
STD	mg.L ⁻¹	34,00	70,00	78,00	85,00	83,00	79,00	78,00	30,00	32,0	33,00	36,00	36,00	40,00	40,00
Color Ap	mg pt. L ⁻¹	162,00	71,00	67,00	227,00	65,00	68,00	30,00	74	132,00	77,00	66,00	38,00	48,00	61,00
Color view	pt. L ⁻¹	9,00	<3	<5	<3	<3	<3	<3	57	86,00	54,00	55,00	30,00	36,00	34,00
OD	mg.L ⁻¹	3,52	5,91	5,02	4,53	3,07	4,59	6,98	3,61	5,30	5,30	4,06	5,89	4,39	4,69
BOD	mg.L ⁻¹	4,90	5,01	4,02	4,53	3,07	4,59	5,80	4,53	4,28	3,16	2,64	3,20	2,98	2,94
COD	mg.L ⁻¹	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	8,1	8,10	7,70	8,40	9,10	5,90	8,80
pH		6,96	7,62	7,55	7,43	7,49	7,20	7,25	6,39	7,10	6,86	7,00	7,43	6,55	6,49
PR	mV	258,00	217,00	235,00	240,00	211,00	278,00	240,00	244,00	236,00	273,00	241,00	238,00	265,00	229,00
Ammoni a	mg.L ⁻¹	0,15	0,08	0,15	0,24	0,07	0,06	0,06	0,41	0,44	0,35	0,37	0,30	0,28	0,36
Nitrite	mg.L ⁻¹	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,003	<0,002	<0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,050
Nitrate	mg.L ⁻¹	0,20	0,30	0,40	0,20	0,30	0,40	0,50	0,20	0,10	0,30	0,30	0,50	0,30	0,04
N org	mg.L ⁻¹	0,93	1,87	0,93	0,93	1,87	0,93	0,93	0,30	0,30	0,40	0,35	0,30	0,40	0,45
N total	mg.L ⁻¹	1,28	2,35	1,39	1,37	2,24	1,40	1,50	2,48	2,24	3,45	3,01	2,67	3,38	4,03
P total	mg.L ⁻¹	0,28	0,20	0,21	0,38	0,17	0,15	0,13	0,29	0,43	0,43	0,32	0,42	0,35	0,47
P diss	mg.L ⁻¹	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,12	0,20	0,22	0,19	0,29	0,21	0,29

Ortof	mg.L ⁻¹	0,04	0,08	0,03	0,32	0,04	<0,02	0,02	0,07	0,11	0,08	0,07	0,12	0,06	0,07
Chloride	mg.L ⁻¹	4,69	4,22	5,16	5,40	4,69	5,16	5,40	5,74	5,74	6,24	6,24	6,99	6,49	5,99
Fe Total	mg.L ⁻¹	0,19	0,02	0,02	0,06	0,02	0,02	0,02	1,25	1,16	1,05	1,01	0,41	0,70	0,54
Mn Total	mg.L ⁻¹	0,021	0,011	0,015	0,020	0,021	0,013	0,014	0,020	0,047	0,024	0,025	0,023	0,021	0,011
Zn Total	mg.L ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03
Cr Total	mg.L ⁻¹	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,04	0,02	0,02	0,05	0,03	0,02
Al Total	mg.L ⁻¹	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	0,028	0,046	0,039	0,026	0,017	0,012	0,014
Cu Total	mg.L ⁻¹	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Carb	mg.L ⁻¹	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bicarb	mg.L ⁻¹	22,00	52,00	58,00	68,00	62,00	60,00	62,00	6,00	8,00	6,00	8,00	10,00	6,00	8,00
Alc Total	mg.L ⁻¹	22,00	52,00	58,00	68,00	62,00	60,00	62,00	6,00	8,00	6,00	8,00	10,00	6,00	8,00
Dur Ca	mg.L ⁻¹	4,04	32,32	38,38	42,42	42,42	38,38	34,34	9,54	9,54	11,45	13,36	19,08	11,45	9,54
Dur Mg	mg.L ⁻¹	8,08	46,46	22,22	22,22	22,22	20,20	20,20	5,72	7,63	5,72	5,72	7,63	7,63	9,54
Dur Total	mg.L ⁻¹	12,12	78,78	60,60	64,64	64,64	58,58	54,54	15,26	17,17	17,17	19,08	26,71	19,08	19,08
Sulphate	mg.L ⁻¹	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Fluoride	mg.L ⁻¹	0,35	0,42	0,44	0,65	0,35	0,33	0,3	0,38	0,3	0,43	0,31	0,45	0,43	0,44
OSH	mg.L ⁻¹	80,80	22,40	19,20	55,60	8,00	23,20	8,00	15,20	54,80	60,80	57,20	30,00	21,20	15,60
SSF	mg.L ⁻¹	70,00	16,40	13,20	44,40	4,80	18,00	4,00	12,00	16,80	51,60	48,40	25,60	12,40	10,00
MO	mg.L ⁻¹	10,80	6,00	6,00	11,20	3,20	5,20	4,00	3,20	8,00	9,20	8,80	4,40	8,80	5,60
STS	mL/L/h	0,4	<0,1	0,1	1	0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,2
RT	mg.L ⁻¹	157,00	132,00	196,00	200,00	153,00	139,00	122,00	52,00	87,00	74,00	59,00	84,00	68,83	66,00
Chlorine a	µg.L ⁻¹	3,66	4,22	6,02	<0,20	6,96	5,32	6,99	3,574	7,684	8,362	7,83	5,34	5,96	6,457
Salt	%	0	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	0
Coli Totals	NMP. 100 mL ⁻¹	2419,6	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419
And Coli	NMP. 100 mL ⁻¹	21,3	1732,9	>2419	816,4	866,4	307,6	156,5	613,1	1732,3	1119,9	461,1	71,7	547,5	275,5

Temperature (T), Conductivity (Cond), Turbidity (Turb), Total Dissolved Solids (STD), Apparent Color (Ap Color), True Color (Color see), Dissolved Oxygen (OD), Chemical Oxygen Demand (COD), Biochemical Oxygen Demand (BOD), Redox Potential (PR), Organic N (organic N), Dissolved P (P diss), Orthophosphate (Ortof), Alkalinity-Carbonate (Carb), Alkalinity-Bicarbonate (Bicarb), Total Alkalinity (Total Alc), Ca Hardness (Dur Ca), Mg Hardness (Dur Mg), Total Hardness (Total Dur), Total Suspended Solids (SST), Suspended Solids - Fixed Solids (SSF), Suspended Solids - Organic Matter (MO), Sedimentary Total Solids (STS), Total Residues (RT), Chlorophyll a (Chlorine a), Salinity (Sal), Escherichia Coli (E Coli), Total Coliforms (Coli Totals)

It can be observed that some quality parameters are above the values established by legislation, such as the case of total phosphorus.

In aquatic environments, phosphorus can be found in organic and/or inorganic form. In both forms, it may be soluble (dissolved organic matter or salts of phosphorus) or particulate (microbial biomass or mineral compounds). The presence of high concentrations of phosphorus may be linked to natural or anthropic processes (Bortoletto *et al.* 2015). In the Formoso River this high concentration was present throughout the sampled points in the different periods monitored. In rural areas if the phosphorus does not come from natural sources it can be related to the use of fertilizers and pesticides. In the campaigns carried out in the rainy period, the values were higher than in the dry period, indicating that there may have been surface runoff of phosphorus from fertilizers used in the region.

Phosphorus is an important nutrient for the growth of aquatic plants and its high concentration can generate eutrophication and, as a consequence, a drastic reduction in the number of aquatic plant and animal species.

Some metals such as iron, copper and manganese have their concentration values above the maximum allowed by the resolution.

The term "heavy metals" has different definitions and most of them take into account the chemical properties of these elements, but the heavy metal concept has been used for a group of metals and semi-metals associated with contamination, toxic potential and ecotoxicity (Lima and Merçon 2014).

There are many definitions in relation to this classification. The most correct term in the study of environmental contamination would be toxic metals. The most studied due to its toxicity in humans are Cd, Pb, Cu, Cr, Mn, Hg, Zn (Oliveira 2007, Alves *et al.* 2010, Wuana and Okieimen 2011).

In agricultural areas the use of fertilizers emerges as the main source of metal contamination (Wuana and Okieimen 2011, Zhang *et al.* 2015).

In addition to the fertilizers that have many metals in their composition or as contaminants (Wuana and Okieimen 2011), pesticides also have them.

Although the concentration of these heavy metals in fertilizers is generally controlled and small, either as constituents of the formulation or as impurities, consecutive application to soil causes an accumulation that can be dangerous over time, depending on the amount and form of use (Islam *et al.* 2018).

The contamination of metals by anthropic activities should be subject to constant monitoring and concern due to their toxicity, persistence in the environment, bioaccumulation and bioenlargement in the food chain (Duodu *et al.* 2017). According to Duodu (2017), the ecological risk associated with heavy metals in the environment is increasing significantly.

Most metals are enriched in the food chain, from aquatic plants and invertebrates to fish and mammals. The higher the trophic level of the organism, the higher the concentration of the metal. This toxicity also depends on the chemical form of the element (speciation). The soluble forms cross the biological protective membranes of the organs and therefore cause damage to the organisms. The availability, toxicity and mobility, therefore, depend on its chemical speciation (Oliveira 2007).

Physical factors, such as temperature, thermodynamic, kinetic and biological factors, such as species characteristics, trophic interactions and physiological/biochemical adaptations influence the bioavailability of metals (Tchounwou *et al.* 2012).

In biological systems, metals can affect cellular organelles (cell membrane, mitochondria, lysosomes, endoplasmic reticulum, nuclei), as well as enzymes that are involved in metabolism as a whole. Some

metal ions interact with DNA and nuclear proteins causing damage to them (Tchounwou *et al.* 2012).

According to CETESB (2009), electrical conductivity values higher than $100\mu\text{S cm}^{-1}$, indicate impacted environments as was observed in the results found in Campaign 3 of collection at the points on the margin of the Agricultural Project, this was the driest period of monitoring where the results show an enormous environmental impact on the river in this period.

Oxygen dissolved in water is one of the most important indicators of quality in the dynamics of aquatic environments, because this gas is essential for the metabolism of different aerobic organisms present in the river, is fundamental for the balance of these communities (Amorim *et al.* 2017). In this monitoring, it remained with low values, indicating an enormous impact to aquatic organisms of the environmental compartments of this river, mainly from the monitoring P4, what is observed at this collection point is a greater proximity of rural property to the river, not occurring riparian forest protecting the riverbank.

In the state of Tocantins, the Secretariat of Environment and Water Resources (SEMARH) through the Program to Encourage the Dissemination of Water Quality Data - QUALIÁGUA of the National Water Agency (ANA), monitored in 2017 and 2018, the Formoso River, quarterly. In 2017, the results showed that dissolved oxygen was one of the biggest problems found within the parameters analyzed in the state's water resources (SEMARH, 2017), as well as was also observed at the end of the 2018 analyses, verifying several rivers with values lower than those established by legislation (SEMARH 2018a; SEMARH 2018b; SEMARH 2018c; SEMARH 2018d).

During this monitoring period, BOD was high ($> 5 \text{ mg.L}^{-1}$) in points 2 of Campaign 3 and point 7 of Campaign 4. All other quality indicator parameters are in compliance with the legislation.

Evaluation of variables monitored by principal component analysis (PCA)

The first two PCs explain 95 and 2 % of the total variance, respectively (Figure 4A). PC1 is characterized by negative weights, typical of samples with high levels of pH, fluoride, nitrate, total hardness, magnesium, turbidity, OD, among other parameters (Figure 4B). Thus, PC1 differentiated samples from those collected in campaigns 1 and 4, and was able to distinguish the dry from the rainy season. Rainy campaigns, on the other hand, showed high levels of chlorides, total and dissolved P, iron, ammonia, BOD and COD, among others (Figure 4B).

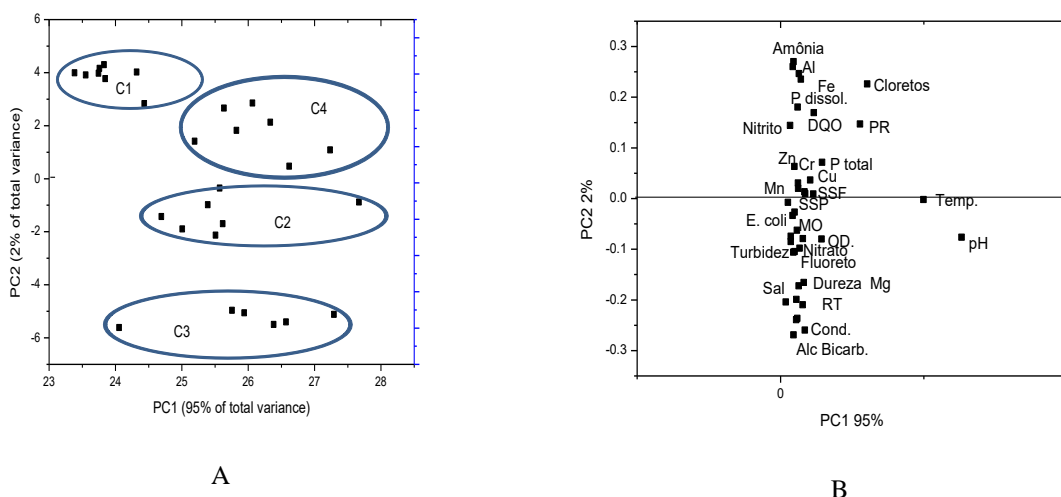


Fig 4A and 4B. Graphs of analysis of the main components of the sampled points and analyzed parameters.

The flow and depth of the river varied greatly according to the time of collection. The flow rate in P1 varied from $1\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ in C3 (dry period) to $55\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ in C4 (rainy period), as well as the depth from 233 cm to 414 cm, respectively in these two campaigns.

In P5, for example, the river flow varied from $1\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ in C3 (dry period) to $9\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ in C4 (rainy period), as well as the depth from 158 cm to 249 cm, respectively in these two seasons.

The PCA shows that the dynamics of the aquatic environment of this river behaves very differently depending on the dry or rainy period in the region. It was found that the phosphorus content is high regardless of the campaign, however, the values of OD and dissolved Fe were higher in the rainy season and Cu and Mn with higher levels in the dry season.

CONCLUSION

With the analysis of the results found in this monitoring of the water quality of the Formoso River, it was verified that the total phosphorus values were very high, which may cause the eutrophication phenomenon in the studied environment. The results found for dissolved oxygen are too low for what is necessary to maintain the life of aerobic organisms in aquatic environments, and that the concentration of metals such as Fe, Cu and Mn are higher than expected, even at low concentrations, heavy metals can be dangerous because they tend to bioaccumulate and/or biomagnify along the food chain, as well as that in the dry period the conductivity of the medium increases significantly.

The analysis of the monitored variables, using PCA, indicated the formation of four distinct groups of parameters distributed according to the collection campaign and for each of them allowed the selection of the most important variables among the parameters evaluated that should be monitored in this river, thus facilitating the choice of monitoring parameters in each sampling season.

This analysis showed that the dynamics of the environment is very different in the dry and rainy period in the region, so it is necessary to monitor more frequently (at least every six months) the water quality of this river in order to assess the real dimension of water contamination, thus being able to carry out the remediation of contaminated areas, plan and manage the use of water in the region, prevent future contamination, thus preserving the biodiversity of aquatic ecosystems in the cerrado domain.

Acknowledgements

The Federal University of Tocantins and the Postgraduate Program in Biodiversity and Biotechnology – BIONORTE, and the Environmental Chemistry and Biofuels Laboratory (LAPEQ-UFT). The present work was carried out with the support of the Coordination of Improvement of Higher Education Personnel Brazil - (CAPES) - Financing Code [001].

BIBLIOGRAPHICAL REFERENCES

ALVES, I. C. C., EL-ROBRINI, M., SANTOS, M. L. S., MONTEIRO, S. M., BARBOSA, L. P. F., GUIMARÃES, J. T. F. (2012). Qualidade das águas superficiais e avaliação do estado trófico do Rio Arari (Ilha

de Marajó, norte do Brasil). *Acta Amaz.*, Manaus, 42 (1), 115-124. <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672012000100014>

ALVES, R. I. S., TONANI, K. A. A., NIKAIDO, M., CARDOSO, O. O., TREVILATO, T. M. B., SEGURA-MUÑOZ, S. I. (2010). Avaliação das concentrações de metais pesados em águas superficiais e sedimento do Córrego Monte Alegre e afluentes, Ribeira Preto, SP, Brasil. *Ambi-Água*, Taubaté, 5 (3), 122-132. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.157>

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21. ed. New York: APHA, AWWA, WPCF, 2005.

AMORIM, D. G., CAVALCANTE, P. R. S., SOARES, L. S., AMORIM, P. L. C. (2017). Ordination and evaluation of the water quality index for the creeks Rabo de Porco and Precuá, located in the Premium I Refinery area, municipality of Bacabeira (MA), Brazil. *Eng Sanit Ambient*, 22 (2), 251-259. <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016131212>.

ANA. AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. Região Hidrográfica do Tocantins-Araguaia. Available in: <http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/planejamento/planoderecursos/Tocantins-Araguaia.aspx>. Accessed 08 august 2018.

ARIAS, A. R. L., BUSS, D. F., ALBURQUERQUE, C., INÁCIO, A. F., FREIRE, M. M., EGLER, M.; MUGNAI, R., BAPTISTA, D. F. (2007). Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. *Ciênc. saúde coletiva*, 12 (1), 61-72. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-81232007000100011>.

BRERETON, R. Introduction to Multivariate Calibration in Analytical Chemistry. *Analyst*. v.125. p. 2125-2154, 2000. <http://dx.doi.org/10.1039/b003805i>

BORTOLETTO, E. C., SILVA, H. A., BONIFÁCIO, C. M., TAVARES, C. R. G. (2015). Water quality monitoring of the Pirapó River watershed, Paraná, Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, 75 (4) Suppl. 2, 148-157. <http://dx.doi.org/10.1590/1519-6984.00313suppl>

BRASIL - *Ministério do Meio Ambiente*. Resolução CONAMA Resolução N.º 357 de 17 de novembro de 2005: que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

BRASIL - *Ministério do Meio Ambiente*. Resolução CONAMA Resolução N.º 357 de 17 de novembro de 2005: que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

CETESB. Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo-São Paulo: CETESB. Série Relatórios, 2009.

CETESB- Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. -- São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

DUODU, G. O., GOONETILLEKE, A., AYOKO, G. A. (2017). Potential bioavailability assessment, source apportionment and ecological risk of heavy metals in sediment of Brisbane River, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 117, 523-531. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.017>

DUSABE, M. C., WRONSKI, T., SILVA, G. S., PLATH, M., ALBRECHT, C., APIO, A. (2019). Biological water quality assessment in the degraded Mutara rangelands, northeastern Rwanda. *Environ Monit Assess.* 191 (39),1-13. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7226-5>

ISLAM, Md. S., HOSSAIN, M. B., MARTIN, A., SARKER, Md. S. I. (2018). Assessment of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni River estuary, Bangladesh. *Chemosphere*, 202, 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.077>

KARR, J. R. & DUDLEY, D. R. (1981). Ecological Perspective on Water Quality Goals. *Environmental Management*, 5 (1), 55-68, 1981. <https://doi.org/10.1007/BF01866609>

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química (2014). *Química Nova na escola*, 33 (4), 199-205.

MENDONÇA, E. C. C. N. & SOUZA, P. S. (2011). Aplicação da técnica de análise de componentes principais para caracterização de águas de poços artesianos de áreas urbanas de Goiânia e Aparecida de Goiânia. *Revista PLURAIS -Virtual* 1 (1), 19-36. <https://www.revista.ueg.br/index.php/revistapluraisvirtual/article/view/19-36>

NIU, P., SONG, L. Y. XIONG Y. H., LU, C. J., JUNAID, M., PEI D. S. (2019). Impact of water quality on the microbial diversity in the surface water along the Three Gorge Reservoir (TGR), China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 181, 412-418. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.06.023>.

OLIVEIRA, M. R. de. Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais. 2007. 149f. Thesis (PhD in Geology), Institute of Geosciences.- Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

PINTO, C.C.; CALAZANS, G.M.; OLIVEIRA, S.C. (2019). Assessment of spatial variations in the surface water quality of the Velhas River Basin, Brazil, using multivariate statistical analysis and nonparametric statistics *Environ Monit Assess.* 191 (164). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7281-y>

QUEIROZ, J. F.; SILVA, M. S. G. M.; STRIXINO, S. T. Organismos Bentônico: biomonitoramento de qualidade de água. Jaguariúna. *Embrapa Meio Ambiente*, 2008.

SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. Boletim de qualidade de água- Boletim 2017. Available in: <https://semarh.to.gov.br/diretorias/diretoria-de-planejamento-e-recursos-hidricos/boletim-de-qualidade-de-agua/-boletim-anual-2017-/> Accessed 01 may 2019.

SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. Boletim de qualidade de água- Boletim Trimestral 1/2018a. Available in: <https://central3.to.gov.br/arquivo/416996/>. Accessed 01 de may 2019.

SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. Boletim de qualidade de água- Boletim Trimestral 2/2018b. Available in: <https://central3.to.gov.br/arquivo/412019/>. Accessed 01 de may 2019.

SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. Boletim de qualidade de água- Boletim Trimestral 3/2018c. Available in: <https://central3.to.gov.br/arquivo/416998/>. Accessed 01 de may 2019.

SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. Boletim de qualidade de água- Boletim Trimestral 4/2018d. Available in: <https://central3.to.gov.br/arquivo/427447/>. Accessed 01 de may 2019.

SEPLAN- Secretaria do Planejamento e Orçamento – Governo do Estado do Tocantins– Perfil Do Agronegócio Tocantinense-Versão Final (P6). Março 2016

SEPLAN- Secretaria do Planejamento e Orçamento – Governo do Estado do Tocantins– **Base de Dados Geográficos do Estado do Tocantins-** 2012, Available in: <http://www.sefaz.to.gov.br/zoneamento/bases-vetoriais/base-de-dados-geograficos-do-tocantins-atualizacao-2012/> Accessd 28 may 2019.

SOUSA, A. C., CRUZ, A. D., OLIVEIRA, G. J. S; FELIX, A. M. C. NUNES, R. K. F., ALVES, G. S. (2016). Análise exploratória da qualidade da água tratada, armazenada em caixas-d'água do bairro do Roger, em João Pessoa-PB. *Principia* (João Pessoa), 29, 110-118.

TCHOUNWOU, P. B., YEDJOU, C. G., PATLOLLA, A. K., SUTTON, D. J. (2012). Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS*, 101, 133–164., [doi:10.1007/978-3-7643-8340-4_6](https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6)

WUANA, R. A. & OKIEIMEN, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *SRN Ecology*. <http://dx.doi.org/10.5402/2011/402647>

ZHANG, X., ZHONG, T., LIU, L., OUYANG, X. (2015). Impact of Soil Heavy Metal Pollution on Food Safety in China. *PLoS ONE*, 10 (8) [doi:10.1371/journal.pone.0135182](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0135182)

CAPÍTULO 6

ARTIGO 6

MONITORAMENTO E AVALIAÇÃO DA QUALIDADE HÍDRICA DO RIO FORMOSO, USANDO ÍNDICES DE QUALIDADE DE ÁGUA E ÍNDICES DE MACROINVERTEBRADOS

RESUMO

Os recursos hídricos são os mais afetados pela atividade agrícolas de uma região, seja na qualidade ou quantidade de água, ocasionando comprometimento das características dos sistemas hídricos, seja pela modificação de nutrientes ou introdução de fertilizantes e agrotóxicos. A expansão da fronteira agrícola que vem ocorrendo no Cerrado Tocantinense, constitui uma grande ameaça à qualidade dos corpos hídricos, a conservação e a biodiversidade dos ambientes deste domínio, sendo assim necessário um maior controle para a preservação da qualidade das águas, sejam elas superficiais ou subterrâneas. Tendo em vista estes fatores, o presente trabalho avaliou a diversidade de macroinvertebrados bentônicos e classificou a qualidade ecológica e físico química da água, utilizando índices biológicos Índice Biótico de Famílias de Hilsenhoff (IBF) e *Biological Monitoring Working Party-score* (BMWP) baseados na presença e ausência de organismos aquáticos e IQA-NSF, para avaliação da degradação ambiental e saúde desse ecossistema. Verificou-se que as amostras do período seco apresentaram uma maior diversidade de organismos coletados, embora tenham apresentado uma menor abundância relativa em relação a organismos sensíveis indicadores qualidade ecológica. A classificação das águas foi diferente segundo os diferentes índices biológicos utilizados, sendo o IBF o índice que atribuiu menor qualidade ao recurso hídrico. Foi possível relacionar esta poluição com período amostrado, indicando uma grande poluição por substâncias orgânicas no local de estudo, principalmente no ponto 5 amostrado dentro do projeto. Os macroinvertebrados utilizados como indicadores de bioavaliação, classificou a água com presença de poluição, enquanto o Índice de Qualidade da Água- National Sanitation Foundation (IQA- NSF) classificou a qualidade da água como média a boa. Tal diferença pode ser explicada, pois análises físico químicas refletem a qualidade da água no momento da amostragem e as comunidades biológicas, nos proporcionam uma análise mais fiel das condições em um prazo mais longo, mostrando assim que existe uma impacto no ecossistema.

PALAVRAS CHAVES: Monitoramento, índices biológicos, ecossistemas aquáticos

ARTICLE 6
MONITORING AND EVALUATION OF THE WATER QUALITY OF RIO
FORMOSO, USING WATER QUALITY INDICES AND MACROINVERTEBRATES
INDICES

ABSTRACT

Water resources are the most affected by agricultural activity in a region, either in the quality or quantity of water, causing compromise in the characteristics of water systems, either by modifying nutrients or introducing fertilizers and pesticides. The expansion of the agricultural frontier that has been taking place in the Cerrado Tocantinense, constitutes a great threat to the quality of the water bodies, the conservation and the biodiversity of the environments of this domain, thus being necessary a greater control for the preservation of the quality of the waters, be they superficial or underground. In view of these factors, the present study evaluated the diversity of benthic macroinvertebrates and classified the ecological and physical chemical quality of the water, using biological indices Hilsenhoff Family Biotic Index (IBF) and Biological Monitoring Working Party-score (BMWP) based on presence and absence of aquatic organisms and IQA-NSF, to assess environmental degradation and health of this ecosystem. It was found that the samples from the dry period showed a greater diversity of collected organisms, although they showed a lesser relative abundance in relation to sensitive organisms that indicate ecological quality. The water classification was different according to the different biological indexes used, with the IBF being the index that attributed the lowest quality to the water resource. It was possible to relate this pollution to the sampled period, indicating a great pollution by organic substances at the study site, mainly at point 5 sampled within the project. The macroinvertebrates used as bioevaluation indicators, classified the water with the presence of pollution, while the Water Quality Index - National Sanitation Foundation (IQA- NSF) classified the water quality as medium to good. This difference can be explained, because physical and chemical analyzes reflect the quality of the water at the time of sampling and the biological communities, provide us with a more accurate analysis of conditions over a longer period, thus showing that there is an impact on the ecosystem.

KEY WORDS: Monitoring, biological indexes, aquatic ecosystems

INTRODUÇÃO

A relação entre o cerrado e a água no Brasil é estreita, já que esse domínio abriga nascentes de vários rios e abastece importantes aquíferos. Essa relação dá ao cerrado o título de “caixa d'água do Brasil”, pois é responsável por abastecer a maior parte dos rios e recursos hídricos do país. Neste bioma encontram-se as nascentes das maiores bacias hidrográficas da América do Sul (Amazonas/Tocantins, São Francisco e Prata), que favorecem a biodiversidade (RABELO *et al.*, 2009).

As atividades antrópicas vêm afetando de forma muito intensa e rápida a qualidade da água (SILVA, 2016, SOUZA *et al.*, 2016). Alguns aspectos têm causado problemas na qualidade das águas nas principais bacias hidrográficas do Tocantins, aspectos esses como, a falta de um planejamento eficiente do uso dos recursos hídricos, o avanço desordenado das fronteiras agrícolas, a poluição industrial, urbana, agrícola, variabilidade climática, como estiagens, entre outros (SEPLAN, 2016). A agricultura é a atividade antrópica que mais consome água no mundo. O principal uso desta água destina-se a irrigação de cultivos de grãos, frutas e hortaliças (QUEIROZ *et al.*, 2008).

A agricultura se destaca como a responsável por produzir uma enorme quantidade de poluentes, que causam contaminações nos mais diferentes compartimentos ambientais (QUEIROZ *et al.*, 2008). Esta contaminação causada pela agricultura ocorre em várias partes do mundo, tanto em águas superficiais quanto em águas subterrâneas, em decorrência do lançamento ao meio ambiente de substâncias como fertilizantes e agrotóxicos que possuem em sua composição substâncias tóxicas (SARAIVA, 2007).

Como as redes hidrográficas são integradas, a contaminação dos corpos hídricos, pode ser encontrada não apenas nas regiões de plantio, mas em todos os ecossistemas do seu percurso (QUEIROZ *et al.*, 2008). Mesmo que essas substâncias cheguem aos rios e lagos em pequenas quantidades, a bioacumulação fará com que a sua ação seja altamente prejudicial ao longo das cadeias alimentares, que em algum momento, chegará ao ser humano (FARIA, 2004; LIMA, 2010).

Índices de qualidade de água são utilizados para fornecer um indicativo da qualidade da água de um determinado local (SILVA, 2016). Tais índices, convertem informações de diversas variáveis, parâmetros e indicadores em um valor numérico que possibilita o seu enquadramento em classes ou categorias de qualidade. Com a variedade de uso da água, surgiram vários índices que indicam a qualidade de água em geral, qualidade de água para usos específicos, e ainda índice de qualidade de água para planejamento ambiental, entre outros (BRASIL, 2001).

Para determinar todos os indicadores físicos químicos e biológicos de qualidade, os custos são muito elevados e a execução é difícil, desta forma os índices de qualidade surgiram como uma alternativa para dar uma resposta a qualidade ambiental de forma mais rápida e barata (CAMPOS, 2011, AAZAMI *et al.*, 2015)

O uso de bioindicadores tem sido amplamente utilizado na avaliação de impactos ambientais, pois animais, plantas, microrganismos e suas complexas interações respondem de maneira diferenciada às modificações da paisagem, produzindo informações, que não só indicam a presença de poluentes, mas como estes interagem com a natureza (SOUZA, 2001).

A biota aquática vem sendo exposta a um número cada vez maior e mais variado de substâncias tóxicas, lançadas por diferentes atividades (ARIAS *et al.*, 2007). Os organismos aquáticos podem incorporar diferentes contaminantes (bioacumulação), e isto pode ocorrer através da água, sedimento ou cadeia alimentar (biomagnificação) (QUEIROZ *et al.*, 2008).

O biomonitoramento é uma ferramenta útil e barata para se avaliar a qualidade ambiental dos recursos hídricos. Índices de integridade biológica e de comunidades são utilizados nos biomonitoramentos, onde quatro fatores biológicos podem ser utilizados para se determinar a sanidade desses sistemas: abundância das espécies, composição das espécies, produtividade primária e função do ecossistema (taxa de produção: respiração). Sendo assim, a base para um biomonitoramento de qualidade de água é o conhecimento de que os diferentes organismos apresentam uma maior ou menor sensibilidade a determinados poluentes (QUEIROZ *et al.*, 2008).

A espécie usada como bioindicador deve possuir exigências particulares em relação a uma série de variáveis (físicas, químicas e biológicas), de forma que mudanças como ausência, presença, número, morfologia, fisiologia ou comportamento, indiquem que determinada variável (química ou física) está fora de um limite aceitável. Também precisam apresentar algumas características como: taxonomia conhecida, distribuição cosmopolita, abundância numérica, baixa variabilidade genética e ecológica, mobilidade limitada, ciclo de vida longo e adequação ao uso em estudos laboratoriais (QUEIROZ *et al.*, 2008; COPATTI *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2014; AAZAMI *et al.*, 2015).

Existe a necessidade de se garantir a sustentabilidade das estruturas biológicas dos ecossistemas aquáticos, preservação do ambiente natural e aliar isso, com o avanço da ação antropica, como a agricultura (COPATTI *et al.*, 2013). Neste contexto o objetivo deste trabalho foi monitorar e avaliar a qualidade hídrica do Rio Formoso, a margem de um projeto agrícola, usando como parâmetros os índices de qualidade de água e índices de macroinvertebrados, diversidade dos macroinvertebrados, já que a avaliação e classificação da qualidade ecológica da água, podem auxiliar na conservação dos recursos naturais e gestão dos recursos hídricos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho de pesquisa foi realizado nos períodos chuvoso e seco na região estudada, com o intuito de buscar informações sobre qualidade da água superficial do Rio Formoso.

Descrição da área de estudo

Conforme divisão hidrográfica da ANA - Agência Nacional das Águas (2018), a bacia do Rio Formoso apresenta uma área de drenagem de 21.328,57 km², cerca de 7,7 % da área total do Estado do Tocantins e 5,6 % da bacia do Rio Araguaia. A bacia do Rio Formoso abrange parte do território de 21 municípios dos estados do Tocantins e Goiás, compreendida entre as coordenadas geográficas 10°28' e 13°16' S e 48°50' e 49°57' W,

O Projeto de Irrigação do Rio Formoso está localizado dentro da várzea tropical no extremo oeste da bacia do bananal, caracterizado por uma área plana de baixa altitude, no município de Formoso do Araguaia, região sudoeste do estado do Tocantins. É considerado o maior projeto de arroz irrigado do tipo inundação do mundo, em área contínua, com sistema de subinundação, para produção de soja certificada no período de seca. Situado à margem do Rio Formoso, possui área de 27800 hectares com duas safras anuais. No período chuvoso na região (outubro a abril), ocupa-se com arroz irrigado com área cultivada de 18000 hectares em 2018 e produtividade média de 7500 kg por hectares. No período de estiagem na região (maio a setembro), basicamente a área é ocupada com a produção de soja para semente subirrigada (vazio sanitário), com produtividade média de 3300 kg por hectare e área de 16000 hectares cultivada, 2000 hectares de melancia subirrigada com produtividade média de 25000 kg por hectares.

A região do projeto agrícola tem característica de uma região dominada pela agricultura e pecuária com poucas áreas de florestas e Parque de Cerrado.

Procedimento amostragem

As amostras foram coletadas em 7 pontos do Rio Formoso, na região do Projeto Agrícola Formoso, em Formoso do Araguaia-TO. A escolha dos pontos se deu em função de abranger a influência do projeto na contaminação do rio. Selecionou se um ponto no rio antes deste passar pelo projeto agrícola (P1), cinco pontos ao longo do projeto (P2 a P6), um ponto após o rio passar a margem do projeto (P7). As quatro campanhas foram realizadas em abril de 2018 (Campanha - C1), realizada no período chuvoso, julho de 2018 (Campanha 2 - C2) no período seco, outubro de 2018 (Campanha 3- C3), realizadas no período seco e fevereiro de

2019 (Campanha 4- C4), realizada no período chuvoso. Cada ponto foi amostrado 2 vezes no período chuvoso e 2 vezes no período seco.

As coordenadas geográficas dos pontos amostrados, podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1- Localização dos pontos de coleta de amostras no Rio Formoso/TO

Pontos de Coleta	Coordenadas	
	S	W
P1	12° 45' 45.48"	49° 38' 46.76"
P2	11° 58' 40.76"	49° 42' 21,21"
P3	11° 55' 29.74"	49° 42' 2.71"
P4	11° 51' 47.93"	49° 45' 36.56"
P5	11° 47' 53.00"	49° 45' 53.29"
P6	11° 44' 4.08"	49° 43' 34.12"
P7	11° 40' 45.18"	49° 38' 59.21"

As épocas das campanhas foram escolhidas aleatoriamente, com frequência trimestral para ter-se duas amostragens em período chuva onde, no projeto agrícola, se planta arroz irrigado em quase sua totalidade e duas amostragens no período seco, onde 70 % do projeto está com soja para semente e nos outros 30 % tem-se feijão, melancia e melão.

As amostras de água e macroinvertebrados bentônicos, foram coletadas segundo CETESB (2011), acondicionadas em recipientes específicos para cada tipo de análise, resfriadas e encaminhadas para o Laboratório.

Identificação de Macroinvertebrados e Índice Biótico de Famílias de Hilsenhoff (IBF) e *Biological Monitoring Working Party-score* (BMWP)

A composição de espécies dos macroinvertebrados nos ecossistemas aquáticos reflete o nível de poluição da água. Para avaliação e classificação da qualidade da água neste trabalho, usou-se Índice Biótico de Hilsenhoff (IBF) e o *Biological Monitoring Working Party-score* (BMWP).

A triagem e identificação foram feitas utilizando lupa Leica modelo L2, acoplado em computador com o auxílio de literaturas especializadas (HAMADA; FERREIRA-KELPLER, 2012).

Os resultados obtidos receberam um tratamento com caráter descritivo, tratamento matemático sobre forma de densidade numérica, riqueza e índices de indicação como: Índice Biótico de Família de Hilsenhoff (IBF), *Biological Monitoring Working Party-score* (BMWP).

O Índice Biótico de Famílias de Hilsenhoff (IBF) constitui um modo de avaliar a qualidade da água de onde são coletadas amostras de macroinvertebrados aquáticos. Este índice qualifica o ambiente de excelente a muito pobre, de acordo a presença ou ausência de famílias

dos organismos. Neste método, a cada grupo taxonômico de família é atribuído valores de tolerância à poluição, baseados na tolerância dos grupos à poluição orgânica. Estes valores variam entre 0 e 10, em que 0 se aplica aos grupos menos tolerantes e 10 aos grupos mais tolerantes, é com isso atribuído valores de tolerância à poluição orgânica.

Biological Monitoring Working Party-score (BMWP) é um índice de famílias onde são ordenadas em 10 grupos, sendo conferido a cada grupo um valor numérico preestabelecido de acordo com sua tolerância à poluição. As pontuações são feitas de forma qualitativa e não quantitativa, de modo que somente um exemplar é contado da respectiva família, ao contrário do IBF que utiliza todos os exemplares das famílias. A pontuação varia entre 1 e 10, onde as famílias sensíveis à poluição tem pontuações mais altas e famílias tolerantes pontuações mais baixas (ARMITAGE *et al.*, 1983).

Para cálculo do *Biological Monitoring Working Party-score* (BMWP) foi utilizado Junqueira; Campos (1998) que estabelece pesos específicos para cada família de macroinvertebrados aquáticos.

Análises de parâmetros físicos, químicos, microbiológicos e Índice de qualidade de água (IQA-NSF)

A National Sanitation Foundation (NSF) desenvolveu um índice de qualidade de água (IQA) para comparar a qualidade dos corpos hídricos e monitorar as alterações temporais ou espaciais na qualidade da água, refletindo a sua contaminação por ações antrópicas (FERREIRA *et al.*, 2015).

No IQA (NSF) são avaliados nove parâmetros com seus respectivos pesos (*w*) ou parâmetros, são eles: variação da temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido (OD), resíduo total (ou sólidos totais), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total e turbidez. O cálculo do IQA é realizado por meio do produto ponderado desses nove parâmetros gerando um número entre 0 a 100 é obtido e esse valor (0 a 100) é classificado em faixas.

As análises como: pH, temperatura do ar e da água, oxigênio dissolvido (OD), turbidez e sólidos totais dissolvidos, foram realizadas através de sonda multiparamétrica e realizadas no local da coleta, não precisando de armazenamento para transporte.

Os métodos analíticos utilizados para a determinação de Fósforo total obedeceram a procedimentos e metodologias recomendadas no *Standard methods for the examination of water and wast-water* (APHA, 2005).

Para as análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Nitrogênio utilizou-se o método de diferenciação, e para Nitrogênio Orgânico, método Kjeldahl, os Coliformes totais foram determinados pelo método Colilert (APHA, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

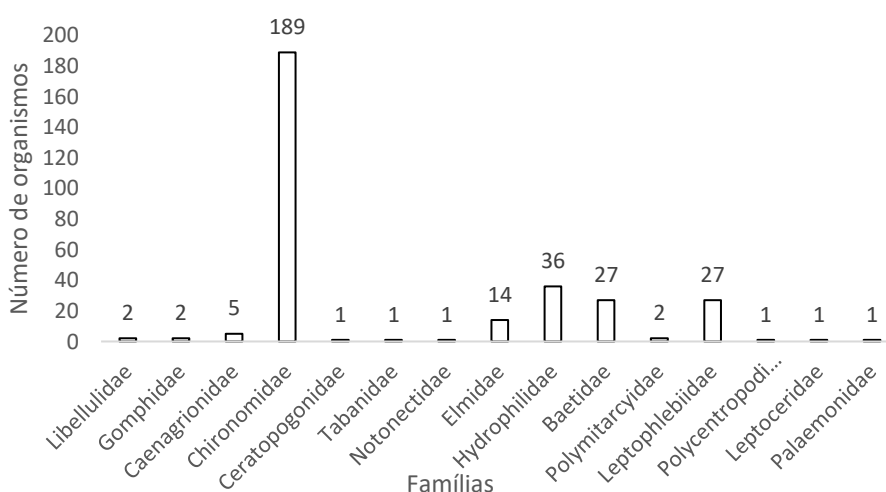
Identificação de Macroinvertebrados

A flutuação de riqueza desses organismos invertebrados em ambientes aquáticos gera mudança na função dos ecossistemas (AAZAMI *et al.*, 2015). A disponibilidade de um determinado grupo ao longo do rio, pode indicar a disponibilidade de recursos alimentares e de status de condições ambientais (COPATTI *et al.*, 2013).

As campanhas totalizaram o número de 1.618 macroinvertebrados coletados na área amostrada, nos 7 pontos e nas 4 campanhas de coletas.

Na Campanha 1, os pontos apresentaram um total de 310 organismos distribuídos em sete ordens e 15 famílias, dessas foram coletados 50 organismos no ponto amostral P1, 74 em P2, 46 em P3, 40 em P4, 65 em P5, 14 em P6 e 21 em P7, representados pelas ordens de Odonata com três famílias (Libellulidae, Gomphidae e Coenagrionidae), Diptera com três famílias (Chironomidae, Ceratopogonidae e Tabanidae), Hemiptera com uma família (Notonectidae), Coleoptera com duas famílias (Elmidae e Hydrophilidae), Ephemeroptera com três famílias (Baetidae, Polymitarcyidae e Leptophlebiidae), Trichoptera com duas famílias (Polycentropodidae e Leptoceridae) e Decapoda com uma família (Palaemonidae), essa distribuição pode ser melhor visualizada na Figura 1.

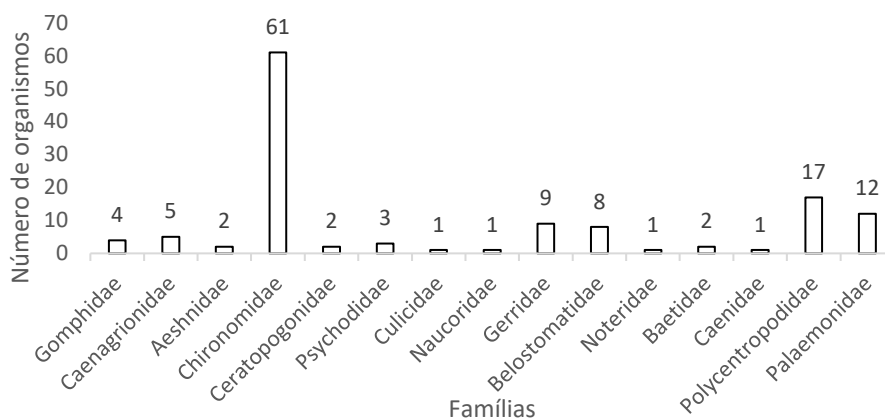
Figura 1- Representação da riqueza das famílias coletadas na área de influência na C1.



A Campanha 2, apresentou o total de 129 organismos distribuídos em sete ordens e 15 famílias, com coleta de 16 organismos no ponto amostral P2, 21 em P4, 7 em P5, 29 em P6 e 56 em P7, representados pelas ordens de Odonata com três famílias (Gomphidae,

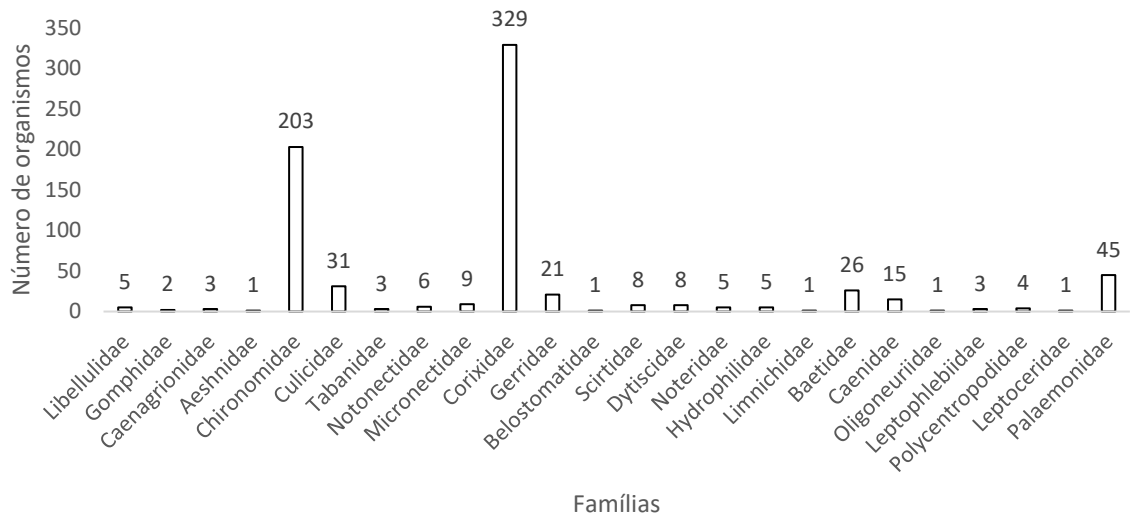
Coenagrionidae e Aeshnidae), Diptera com quatro famílias (Chironomidae, Ceratopogonida e Pschodidae e Culicidae), Hemiptera com três famílias (Naucoridae, Gerridae e Belostomatidae), Coleoptera com uma família (Noteridae), Ephemeroptera com duas famílias (Baetidae e Caenidae), Trichopter, a com uma família (Pycolentropodidae) e Decapoda com uma família (Palaemonidae), a Figura 2 abaixo mostra a distribuição dos organismos por famílias. Vale ressaltar que nesta campanha os pontos P1 e P3 não foram amostrados.

Figura 2- Representação da riqueza das famílias coletadas na área de influência na C2.



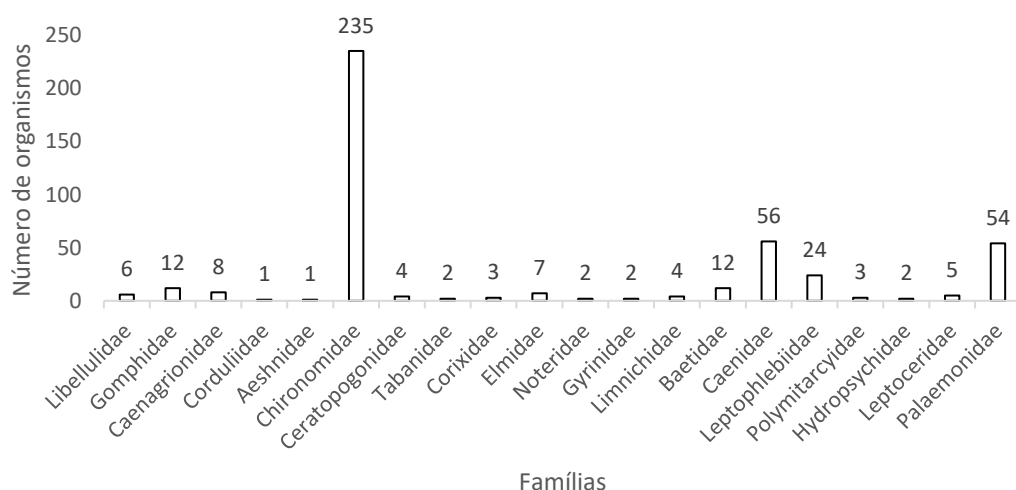
A Campanha 3, apresentou um total de 736 organismos coletados e distribuídos em sete ordens e 24 famílias, com 331 organismos (Figura 3). No ponto amostral P1, 46 em P2, 91 em P3, 101 em P4, 61 em P5, 34 em P6 e 72 em P7, representados pelas ordens de Odonata com quatro famílias (Libellulidae, Gomphidae, Coenagrionidae e Aeshnidae), Diptera com três famílias (Chironomidae, Culicidae e Tabanidae), Hemiptera com cinco famílias (Notonectidae, Micronectidae, Gerridae, Corixidae e Belostomatidae), Coleoptera com cinco famílias (Scirtidae, Dytiscidae, Noteridae, Hydrophilidae e Limnichidae), Ephemeroptera com quatro famílias (Baetidae, Caenidae, Oligoneuriidae e Leptophlebiidae), Trichoptera com duas famílias (Polycentropodidae e Leptoceridae) e Decapoda com uma família (Palaemonidae).

Figura 3- Representação da riqueza das famílias coletadas na área de influência na C3.



A Campanha 4, no total de 443 organismos foram coletados e de distribuídos em sete ordens e 20 famílias, com 70 organismos no ponto amostral P1, 72 em P2, 24 em P3, 24 em P4, 107 em P5, 34 em P6 e 112 em P7, representados pelas ordens de Odonata com cinco famílias (Libellulidae, Gomphidae, Coenagrionidae, Corduliidae e Aeshnidae), Diptera com três famílias (Chironomidae, Ceratopogonidae e Tabanidae), Hemiptera com uma família (Corixidae), Coleoptera com quatro famílias (Elmidae, Noteridae, Gyrinidae e Limnichidae), Ephemeroptera com quatro famílias (Baetidae, Caenidae, Leptophlebiidae e Polymitarciidae), Trichoptera com duas famílias (Hydropsychidae e Leptoceridae) e Decapoda com uma família (Palaemonidae).

Figura 4. Representação da riqueza das famílias coletadas na área de influência na C4.



Entre os organismos identificados os pertencentes a família Chironomidae (Diptera) foram os mais abundantes, com dominância na maioria das campanhas (Figura 1, 2 e 4) a exceção da Campanha 3 a família Corixidae (Hemiptera) (Figura 3). Os organismos

pertencentes a família Chironomidae totalizaram cerca de 60,97 % dos macroinvertebrados coletados na Campanha 1, 47,28 % na Campanha 2 e 53,05 % na Campanha 4, já o segundo grupo de organismos dominantes pertencentesm a família Corixidae e totalizaram 44,70 % de macroinvertebrados coletados na Campanha 3.

Segundo Tapia *et al.* (2018), é reconhecida a supremacia da família Chironomidae em locais com interferência antrópica, com entrada de poluentes inorgânicos, assim como agrotóxicos levados de áreas agrícolas, o que pode explicar a abundância desse grupo nos pontos estudos. Estes possuem múltiplas estratégias de adaptação ao stresse e alimentação. Assim, como da família Chironomidae, organismos da família Corixidae também se caracterizam por estarem presentes em ambientes com poluição.

Como grupos de organismos indicam de forma diferente os efeitos de poluição, a composição de ordens e famílias, e a distribuição espaço temporal dos organismos aquáticos, se alteram dependendo do impacto. Quanto mais intenso for o impacto, mais evidente as respostas ecológicas desses organismos bioindicadores, podendo, por exemplo, ter no meio organismos sensíveis a poluição (ZARDO, 2011).

Entre os organismos que são considerados indicadores de boa qualidade, podemos citar: aqueles pertencentes as ordens Ephemeroptera, Plecoptera e Trichoptera (EPT) (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2006). Os pontos exibiram organismos da ordem Ephemeroptera em todas as campanhas, porém não em todos os pontos. No geral as campanhas demonstraram ainda baixa diversidade da ordem Trichoptera, além da ausência de macroinvertebrados que compõem a ordem Plecoptera, logo nota-se pela falta desses organismos que existe um impacto no ambiente, já eu a presença destes dão ao meio uma melhor qualidade ambiental.

Para análise da dominância e frequência dos macroinvertebrados bentônicos, foram estabelecidas categorias, conforme realizado por o Abílio *et al.* (2007), em estudos sobre macroinvertebrados bentônicos na Caatinga. Neste trabalho o autor classifica da seguinte forma os macroinvertebrados bentônicos: eudominantes (superior a 60 % de abundância relativa), dominantes (de 25 a 59 % de abundância relativa), frequentes (de 10 a 24 % de abundância relativa), pouco frequente (de 5 a 9 % de abundância relativa), raro (menor que 5 % de abundância relativa).

Segundo Tapia *et al.* (2018), quanto maior a abundância relativa desses organismos no local, maior a qualidade da água, já que esta ordem é mais sensível a poluição de orgânicos.

Após análise dos resultados das 4 campanhas de coletas e realizado a relação conforme descrito por Abílio *et al.* (2007), verificou-se que se em alguns pontos estes organismos são raros ou pouco frequentes, conforme Tabela 2. Nesta tabela pode-se perceber que de forma geral ao analisarmos os pontos amostrais P5 e P6, estes apresentam menor

abundância relativa, com 2,5 % (raro) e 8,1 % (pouco frequente), respectivamente desses organismos, que significa, menor presença de organismos indicadores de qualidade ambiental. Já o P1, que serve como referência de qualidade do rio antes desse passar as margens do projeto com uma abundância relativa de 31,6 % (dominante), ou seja, uma quantidade maior de organismos EPT.

Tabela 2- Dominância e frequência dos macroinvertebrados bentônicos nos pontos amostrais e diferentes campanhas.

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
C1	Dominante	Frequente	Frequente	Dominante	Raro	Frequente	Raro
C2	NA	Raro	NA	Raro	Frequente	Raro	Dominante
C3	Raro	Frequente	Frequente	Frequente	Raro	Pouco Frequente	Raro
C4	Frequente	Frequente	Dominantes	Pouco Frequente	Raro	Pouco Frequente	Dominante

NA- não analisado

A região de estudo apresenta dois períodos distintos de clima, com variações de índices pluviométricos, vazão do rio e níveis de água que são fatores determinantes para o processo de adaptação e colonização.

As condições pluviométricas no local amostrado no dia da coleta das amostras foram de 11,4mm na C1, 0 mm de chuva nas C2 e C3 de coleta, e de 0,6 mm na C4. A profundidade do rio nas campanhas diferiram bastante nesses períodos amostrados sendo , na C1, 830 cm no P1 e 650 cm no P5; C2, 275 cm no P1 e 183 cm no P5; na C3, 233cm no P1 e 158cm no P5 e na C4, 413 cm no P1 e 249 cm no P5. Os dados são referentes apenas a esses 2 pontos, pois apenas esses possuem aparelhos de monitoramento fixos no local.

Condições secas podem levar a um aumento da população de macroinvertebrados, em período de chuva ocorre homogeneização e diluição de condições físicas, químicas e biológicas da água, entrada de matéria orgânica e nutrientes de origem alóctone.

Neste estudo verificou-se no período de estiagem houve maior riqueza das ordens e famílias, porém, a abundância relativa de organismos indicadores de qualidade (EPT), é menor, sendo C1 e C4, período chuvoso de 18,7 e 23 % respectivamente e C2 e C3, período estiagem de 14 a 6,9 % respectivamente. Em estudos realizados por Zardo (2011), a maior abundância ocorreu em período chuvoso onde a vazão do rio é maior, podendo ter havido um maior carregamento de nutrientes, já que o local de estudo não apresentava mata ciliar.

Índices biológicos de qualidade de água

Observado por Xu *et al.* (2014), a poluição afeta a biodiversidade da comunidade

aquática, e a composição das espécies, muda de espécies naturais para biotolerantes. A presença de determinados táxons com conhecida tolerância a poluição ambiental, nos ajuda nessa avaliação (AAZAMI *et al.*, 2015), já que alguns macroinvertebrados apenas habitam um determinado grau de qualidade de água (XU *et al.*, 2014).

Índice Biótico de Família (IBF)

Os cálculos do IBF para os pontos analisados apresentaram a seguinte classificação (Tabela 3), em três campanhas (exceto a C2), o resultado da qualidade da água nos trechos, demonstraram ampla variação, indo de muito pobre a boa. Em todas as 3 campanhas de coleta (C1, C3 e C4), sendo que dessas, o ponto amostral P5 referente a Campanha 3 foi o que apresentou maior valor de índice e por consequência os piores resultados de qualidade da água, o que pode ser observado na Tabela 4. Por outro lado, os pontos P4, P5, P6, que se localizam ao longo do projeto agrícola e com menor quantidade de mata ciliar entre a plantação e o rio, apresentaram os piores resultados de qualidade de água, indicativo de uma severa poluição orgânica neste trecho do rio.

Tabela 3 - Resultados de qualidade de água baseados nos valores do Índice Biótico de Hilsenhoff (IBF).

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
C1	5,02 Razoável	5,94 Bastante pobre	7,46 Muito pobre	4,40 <u>Bom</u>	7,78 Muito pobre	6,86 Pobre	5,71 Razoável
C2	-	6,69 Pobre	-	6,81 Pobre	5,57 Razoável	6,24 Bastante pobre	6,93 Bastante pobre
C3	5,07 Razoável	6,56 Pobre	5,40 Razoável	7,22 Muito pobre	9,34 Muito pobre	7,94 Muito pobre	5,92 Bastante pobre
C4	5,77 Bastante pobre	5,50 Razoável	6,17 Bastante pobre	7,37 Muito pobre	7,60 Muito pobre	7,44 Muito pobre	7,17 Pobre

Excelente – Poluição orgânica improvável (0,00-3,75); Muito bom - Possível poluição orgânica leve (3,76-4,24); Bom - Alguma poluição orgânica provável (4,26-5,00); Razoável - provável poluição bastante substancial (5,01-5,75); Bastante pobre - poluição substancial provável (5,76-6,50); Pobre - provável poluição muito substancial (6,51-7,25); Muito pobre - poluição orgânica grave provável (7,26-10,0).

Independente da campanha ou ponto analisado, segundo os índices IBF, apresentado na Tabela 3, todos os resultados apontam para presença de poluição orgânica em algum nível, mesmo no P1, isso também ocorre. Nesta tabela pode ser verificado que, independente no período seco ou chuvoso a qualidade da água do rio piora à medida que este passa a margem do projeto agrícola, tendo seu pior índice o P5 amostrado.

Não foi observada nenhuma alteração significativa da qualidade ao avaliarmos as

diferentes épocas de coletas.

Biological Monitoring Working Party-score (BMWP)

Ao calcular o índice BMWP nota-se que os resultados atingiram pontuações elevadas na maioria dos pontos, valor superior a 86 para a Campanha 1, 3 e 4, desta forma, a qualidade da água para essas campanhas é classificada como ótima. A Campanha 2 destaca-se novamente pela singularidade no resultado, para essa, os pontos obtiveram classificação de qualidade da água com pequena variação, assim o índice sugere que no trecho, a qualidade seja de satisfatória a ótima, conforme Tabela 4.

O índice em destaque leva em consideração o número de organismos coletados nos pontos, então infere-se que a dominância e abundância de determinado organismo contribua com a elevação do valor final do cálculo do índice, uma vez que, os pontos que exibiram maior quantidade de organismos dominantes e poucas diversidades de famílias, ainda assim conseguiram atingir valor superior a 86. Isso demonstra que o número alto de macroinvertebrados dominantes, contribuíram significativamente na elevação e melhora da qualidade da água no trecho avaliado.

Tabela 4- Qualidade da água com base na pontuação atribuída pelo *Biological Monitoring Working Party-score* (BMWP).

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
C1	243 Ótima	259 Ótima	106 Ótima	89 Ótima	144 Ótima	63 Satisfatória	90 Ótima
C2	-	63 Satisfatória	-	56 Satisfatória	39 Satisfatória	124 Ótima	222 Ótima
C3	1611 Ótima	153 Ótima	396 Ótima	352 Ótima	234 Ótima	89 Ótima	238 Ótima
C4	276 Ótima	403 Ótima	92 Ótima	91 Ótima	254 Ótima	89 Ótima	524 Ótima

Ótima (> 86); Boa (64-85); Satisfatória (37-63); Ruim (17-36); Péssima (<16)

Os dois índices utilizados deram resultados diferentes, isso pode ter ocorrido em função de utilizarem diferentes critérios para classificação. O índice BMWP as pontuações são feitas de forma qualitativa, enquanto o IBF utiliza uma abordagem mais quantitativa, com todos os exemplares das famílias, dando um resultado mais real da situação.

Análises de Parâmetros físico químicos e Índice de Qualidade de Água IQA-NSF

Os resultados apresentados na Tabela 5, são comparados com os valores estabelecidos pela legislação brasileira obtidos na resolução número 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA (BRASIL, 2005), que estabelece classes de qualidade de água baseados no uso dos corpos hídricos, e determina limites máximos para parâmetros, que asseguram a

qualidade e o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos. No presente trabalho, usou-se como referência os valores para classe II.

Tabela 5 - Resultados das variáveis físicas, químicas e microbiológicas analisadas nos pontos monitorados

		C1							C2						
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
T	°C	26,00	26,50	26,40	26,55	26,86	26,76	26,83	25,65	29,32	29,27	28,37	28,63	28,52	27,49
Turb	NTU	6,80	4,70	4,40	3,60	2,30	2,30	3,30	11,22	14,20	22,80	43,70	17,70	19,50	17,10
STD	mg.L ⁻¹	27,00	23,00	23,00	24,00	22,00	23,00	23,00	270,00	46,00	50,00	59,00	50,00	45,00	44,00
OD	mg.L ⁻¹	7,30	3,83	3,31	2,55	2,94	3,19	3,27	4,24	5,94	6,34	5,85	6,72	5,27	5,41
BOD	mg.L ⁻¹	3,95	4,47	4,76	4,60	4,68	4,70	3,20	2,36	0,77	1,71	1,10	1,60	2,20	2,08
pH		7,12	6,63	6,46	6,51	6,60	6,61	6,69	7,55	7,84	6,66	7,20	6,80	7,60	NA
N total	mg.L ⁻¹	0,93	1,43	1,90	1,45	0,90	1,01	1,00	3,32	3,38	2,25	1,26	3,20	4,16	1,48
P total	mg.L ⁻¹	0,26	0,29	0,40	0,24	0,32	0,24	0,22	0,27	0,25	0,25	0,20	0,16	0,22	0,19
Coli Totais	NMP. 100 mL ⁻¹	> 2419	> 2419	> 2419	> 2419	> 2419	> 2419	> 2419	>2419	>2419	>2419	>2419	1553	>2419	>2419
		C3							C4						
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
T	°C	32,00	32,80	30,42	28,89	24,73	31,20	31,42	31,72	29,35	30,25	30,34	31,32	31,00	32,25
Turb	NTU	17,60	26,20	26,00	28,40	22,60	17,20	14,60	27,4	59,60	40,50	41,80	19,00	17,50	32,10
STD	mg.L ⁻¹	34,00	70,00	78,00	85,00	83,00	79,00	78,00	30,00	32,0	33,00	36,00	36,00	40,00	40,00
OD	mg.L ⁻¹	3,52	5,91	5,02	4,53	3,07	4,59	6,98	3,61	5,30	5,30	4,06	5,89	4,39	4,69
BOD	mg.L ⁻¹	4,90	5,01	4,02	4,53	3,07	4,59	5,80	4,53	4,28	3,16	2,64	3,20	2,98	2,94
pH		6,96	7,62	7,55	7,43	7,49	7,20	7,25	6,39	7,10	6,86	7,00	7,43	6,55	6,49
N total	mg.L ⁻¹	1,28	2,35	1,39	1,37	2,24	1,40	1,50	2,48	2,24	3,45	3,01	2,67	3,38	4,03
P total	mg.L ⁻¹	0,28	0,20	0,21	0,38	0,17	0,15	0,13	0,29	0,43	0,43	0,32	0,42	0,35	0,47
Coli Totais	NMP. 100 mL ⁻¹	2419,6	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419	>2419

Temperature (T), Turbidez (Turb), Sólidos Totais dissolvidos (STD), Oxigênio dissolvido (OD), Demanda Bioquímica de oxigênio (BOD), Coliformes totais (Coli Totais)

Ao avaliarmos estes resultados, podemos observar que alguns estão em desconformidade com esta legislação, como é o caso do fósforo total.

Nos ambientes aquáticos o fósforo pode ser encontrado na forma orgânica e/ou inorgânica. Em ambas as formas, pode estar solúvel (matéria orgânica dissolvida ou sais de fósforo) ou particulado (biomassa microbiana ou compostos minerais). A presença de altas concentrações de fósforo, pode estar ligada a processos naturais ou antrópicos (BORTOLETTO *et al.*, 2015).

No Rio Formoso esta alta concentração se fez presente ao longo dos pontos amostrados, nos diferentes períodos monitorados. Em áreas rurais, caso o fósforo não seja proveniente de fontes naturais, pode estar relacionado com o uso de fertilizantes e agrotóxicos.

Nas campanhas realizadas no período chuvoso, os valores foram maiores que no período seco, indicativo de que pode ter ocorrido escoamento superficial de fósforo proveniente de fertilizantes utilizados na região.

O fósforo é um nutriente importante para o crescimento das plantas aquáticas e sua alta concentração pode gerar eutrofização e, como consequência, uma drástica redução do número de espécies aquáticas vegetais e animais. Logo, no período seco na região com um menor teor de fósforo, pode justificar a maior abundância de macroinvertebrados neste período, embora tenha sido registrado organismos de menor qualidade ambiental, em comparação ao período chuvoso.

Segundo CETESB (2009), valores de condutividade elétrica superiores a $100\mu\text{S cm}^{-1}$, indicam ambientes impactados como foi observado nos resultados encontrados Campanha 3 de coleta, nos pontos a margem do Projeto Agrícola. Este foi o período mais seco do monitoramento, onde os resultados mostram um impacto ambiental enorme no rio.

O oxigênio dissolvido em água, é um dos indicadores de qualidade mais importantes na dinâmica dos ambientes aquáticos, pois este gás é essencial para o metabolismo dos diferentes organismos aeróbios presentes no rio, é fundamental para o equilíbrio dessas comunidades (AMORIM *et al.*, 2017). Neste monitoramento ele se manteve com valores baixos, indicando um impacto enorme aos organismos aquáticos dos compartimentos ambientais deste rio, principalmente a partir do P4 de monitoramento, o que se observa neste ponto de coleta é uma maior proximidade de propriedade rural com o rio, não ocorrendo mata ciliar protegendo a margem do mesmo.

No estado do Tocantins, a Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMARH) através do Programa de Estímulo à Divulgação de Dados de Qualidade de Água - QUALIÁGUA da Agência Nacional de Águas (ANA), monitorou no ano de 2017 e 2018, o

Rio Formoso, trimestralmente. Em 2017, os resultados mostraram que o OD foi um dos maiores problemas encontrados dentro dos parâmetros analisados nos recursos hídricos do estado (SEMARH, 2017), assim como, também foi observado ao término das análises de 2018, vários rios com valores inferiores ao estabelecido pela legislação (SEMARH 2018a; SEMARH 2018b; SEMARH 2018c; SEMARH 2018d).

No período de monitoramento deste trabalho, a DBO apresentou-se alta ($> 5 \text{ mg.L}^{-1}$), nos pontos P2 da Campanha 3 e ponto P7 da Campanha 4. Segundo XU *et al.* (2014), agrotóxicos e fertilizantes da agricultura contribuem com descargas de 43 % de DQO, 67 % de fósforo e 57 % de nitrogênio para os corpos hídricos. Por ser uma região com característica agrícola e os pontos amostrados a margem de um Projeto Agrícola, esta atividade pode ser a responsável por estes resultados alterados.

Todos os demais parâmetros indicadores de qualidade encontram-se em conformidade com a legislação. Ao utilizarmos esses resultados na obtenção do IQA-NSF, verificamos os resultados apresentados na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6- Valores de Índice de Qualidade de Água IQA-NSF

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
C1	73,09	48,26	56,90	51,27	54,79	57,18	55,89
	Bom	Ruim	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio
C2	61,95	73,95	72,79	68,66	75,93	59,92	68,07
	Médio	Bom	Bom	Médio	Bom	Médio	Médio
C3	63,90	63,46	58,77	57,16	53,80	65,13	75,03
	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Bom
C4	53,82	54,57	57,31	57,13	68,32	58,68	59,29
	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio

NFS-Excelente ($90 < \text{IQA} \leq 100$); Bom ($70 < \text{IQA} \leq 90$); Médio ($50 < \text{IQA} \leq 70$); Ruim ($25 < \text{IQA} \leq 50$); Muito Ruim ($0 < \text{IQA} \leq 25$)

De forma geral a qualidade da água utilizando o IQA com a classificação NSF verifica-se que a qualidade da água é média, obtendo-se resultados de boa apenas no ponto P1 da Campanha 1 e pontos P2, P3, P4 da Campanha 2, permanecendo o ponto P2 da Campanha 1 com qualidade ruim.

Verifica-se que de forma geral, não temos nenhum dos resultados apresentados na Tabela 6 uma classificação de água como de ótima ou de excelente qualidade. Verificou-se que na Campanha 2 no período seco a qualidade é inferior as demais épocas coletadas, embora os valores obtidos de OD, apenas nesta campanha, que se encontram em conformidade com a legislação.

Segundo Zardo (2011), o monitoramento de parâmetro físico, químicos e biológicos apresentam algumas vantagens quando se quer uma avaliação imediata do impacto ambiental

por modificação em propriedades físico-químicas, porém apresentam desvantagens de uma descontinuidade temporal e especial das amostragens. Esse tipo de monitoramento é ineficiente e o conhecimento das comunidades biológicas que nos proporcionam uma análise mais fiel das condições a um prazo mais longo, já que alguns grupos de organismos são mais sensíveis as condições ambientais, e que outros, conseguem viver em ambientes com condições mais afetadas. As alterações nos habitats e microhabitats são melhores na determinação das consequentes alterações na qualidade dos ecossistemas, pois nos permitem maior entendimento causa e avaliação dos efeitos.

Tapia *et al.* (2018), afirmam que o conhecimento de que as análises físico químicas refletem a qualidade da água apenas no momento da amostragem, isso porque o resultado de um parâmetro físico químico analisado em um estudo, representa a situação apenas no momento da amostragem, como o meio ambiente é dinâmico, mudando momento da amostragem o resultado pode ser outro.

Após essa percepção apresentada pelos autores acima mencionados, e pelos resultados encontrados neste trabalho, observou-se que, se levassemos em consideração apenas o IQA a qualidade do rio estaria de média a boa, porém, quando avaliamos os índices que consideram os macroinvertebrados e a possível poluição orgânica como o IBF, essa qualidade cai muito.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises dos resultados apresentados acima, indicaram que existe um substancial poluição por compostos orgânicos, ao se avaliar o IBF, embora pelos BMWP a qualidade da água seja ótima (exceto Campanha 2). Quanto a abundância e dominância dos macroinvertebrados coletados, os pontos P5 e P6 mais ao final do projeto agrícola, são os que apresentam menor abundancia de organismos considerados indicadores de qualidade, que possuem menor tolerância a poluidores e outros estressores, e indicou que por período de estiagem é o mais crítico para o ecossistema aquático, quando levado em consideração estes organismos.

Verificou-se que realmente apenas as análises físico químicas como o IQA, não são suficientes para indicar um comprometimento da biodiversidade ambiental do meio. A comparação entre os índices, mostraram que a classificação com base em parâmetros bióticos, podem mostrar a longo prazo condição ambiental melhor do que aquelas baseadas em físico químicos.

Somente com monitoramento biológico da qualidade desses ambientes é possível

se avaliar a dimensão da contaminação hídrica, realizar a remediação de áreas contaminadas, planejar e gerenciar o uso da água, prevenir futuras contaminações e preservar a biodiversidade desse bioma tão importante.

O uso maciço de substâncias na agricultura e pecuária no projeto agrícola presente na região estudada, pode afetar a biodiversidade do meio já que P1 amostrado no rio antes deste rio passar as margens do projeto agrícola é o de melhor qualidade ambiental, ressaltando a necessidade de constante monitoramento, controle das substâncias (fertilizantes e agrotóxicos) utilizados na região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAZAMI, J., ESMAILI-SARI, A., ABDOLI, A.; SOHRABI, H.; BRINK, P. J. V. Monitoring and assessment of water health quality in the Tajan River, Iran using physicochemical, fish and macroinvertebrates indices. **J Environ Health Sci Engineer**, v. 13, n. 2, 2015. <https://doi.org/10.1186/s40201-015-0186-y>

ABÍLIO, F. J. P.; RUFFO, T. L. M.; DE SOUZA, A. H. F. F., FLORENTINO, H. D.; OLIVEIRA JÚNIOR, E. T.; MEIRELES, B. N.; SANTANA, A. C. D. Macroinvertebrados bentônicos como bioindicadores de qualidade ambiental de corpos aquáticos da Caatinga. **Oecol. Bras.**, v.11, n. 3, p. 397-409, 2007.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wast-water**. 21. ed. New York: APHA, AWWA, WPCF, 2005.

AMORIM, D. G., CAVALCANTE, P. R. S., SOARES, L. S., AMORIM, P. L. C. Ordination and evaluation of the water quality index for the creeks Rabo de Porco and Precuá, located in the Premium I Refinery area, municipality of Bacabeira (MA), Brazil. **Eng Sanit Ambient**, v. 22, n.2, p. 251-259, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016131212>.

ANA. AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. **Região Hidrográfica do Tocantins-Araguaia**. Disponível em: <http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/planejamento/planoderecursos/Tocantins-Araguaia.aspx>. Acesso em 8 agosto 2018.

ARIAS, A. R. L., BUSS, D. F., ALBURQUERQUE, C., INÁCIO, A. F., FREIRE, M. M., EGLER, M.; MUGNAI, R., BAPTISTA, D. F. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. **Ciênc. saúde coletiva**, v. 12, n. 1, p. 61-72, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-81232007000100011>.

ARMITAGE, P. D.; MOSS, D.; WRIGHT, J. F.; FURSE, M. T. The performance of a new biological water quality score system based on macroinvertebrates over a wide range of unpolluted running-water sites. **Water Research**, v.17, n.3, p. 333-347, 1983.

BORTOLETTO, E. C., SILVA, H. A., BONIFÁCIO, C. M., TAVARES, C. R. G. Water quality monitoring of the Pirapó River watershed, Paraná, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, n. 4, Suppl. 2, p.148-157, 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/1519-6984.00313suppl>

BRASIL. Programa Nacional do Meio Ambiente – **PNMA II. Índice e indicadores de qualidade da água: revisão da literatura**. Recife: Ministério do Meio Ambiente, 2001 Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/indice-agua-volume2.pdf> Acesso em: 28 março 2018.

CAMPOS, P. L. Índice de qualidade de água com base na normalização dos dados a análise de componentes principais. 2011 89f. Dissertação (Mestrado em recursos hídricos e sistemas agrícolas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras

CETESB. Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo- São Paulo: CETESB. Série Relatórios, 2009.

COPATTI, C. E.; ROSS, M.; COPATTI, B. R.; SEIBEL, L. F. Bioassessment using benthic macroinvertebrates of the water quality in the Tigreiro river, Jacuí Basin. **Acta Scientiarum. Biological Sciences**, v. 35, n. 4, p. 521-529, 2013. <https://doi.org/10.4025/actascibiolsci.v35i4.18934>

DOMÍNGUEZ, E.; MOLINERI, C.; PESCADOR, M. L.; HUBBARD, M. D.; NIETO, C. Ephemeroptera of South America. *In*: Adis, J.; Arias, J. R.; Rueda-Delgado, G.; Wantzen, K. M. eds. **Aquatic Biodiversity in Latin America (ABLA)**. Sofia-Moscow, Pensoft. v. 2, 644p. 2006.

FARIA, L. J. da SILVA. Avaliação de diferentes solventes na extração em fase sólida de pesticidas em água: desenvolvimento e validação de metodologia. Dissertação de mestrado. Instituto de Química. UNICAMP. 2004.

FERREIRA, K. C. D.; LOPES, F. B.; ANDRADE, E. M. de; MEIRELES, A. C. M.; SILVA, G. S. da. Adapting the National Sanitation Foundation water quality index to the Brazilian semiarid. **Revista Ciência Agronômica**, v. 46, n. 2, p. 277-286, abr-jun, 2015. <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20150007>

HAMADA, N.; FERREIRA-KELPLER R. L. **Guia ilustrado de insetos aquáticos e semiaquáticos da Reserva Florestal Ducke Manaus Amazonas, Brasil**. 1ª Ed. Universidade Federal do Amazonas v. 198 p. 2012.

HILSENHOFF, W. L. Use of arthropods to evaluate water quality of streams. **Technical Bulletin**, n. 100, p.15., 1988.

JUNQUEIRA, V.M.; CAMPOS, S.C.M. Adaptation of the BMWP method for water quality evaluation to Rio das Velhas watershed (Minas Gerais, Brazil). **Acta Limnologica Brasiliensis**, v. 10, n. 12, p. 125-135, 1998.

LIMA, R. A. M. Avaliação da contaminação de *Leptodactylus ocellatus*, ocasionada por agrotóxicos, na sub-bacia do Rio Urubu – TO. 2010. 178 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.

PINTO, C.C.; CALAZANS, G.M.; OLIVEIRA, S.C. Assessment of spatial variations in the surface water quality of the Velhas River Basin, Brazil, using multivariate statistical analysis and nonparametric statistics. **Environ Monit Assess**, v.191, n.164, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7281-y>

QUEIROZ, J. F.; SILVA, M. S. G. M.; STRIXINO, S. T. **Organismos Bentônico: biomonitoramento de qualidade de água**. Jaguariúna. Embrapa Meio Ambiente, 2008.

RABELO, C. G. FERREIRA, M. E., ARAÚJO, J. V. G., STONE, L. F., SILVA, S. C., GOMES, M. P.. Influência do uso do solo na qualidade da água no bioma cerrado: um estudo comparativo entre bacias hidrográficas no Estado de Goiás. **Revista Ambiente & Água, Taubaté**, v. 4, n. 2, p. 172-187, 2009. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua96>

SARAIVA, V. K. Critérios para avaliação da qualidade de sedimentos. Estudo de caso: Sub-Bacia do Ribeirão Espírito Santo, Afluentes do Rio São Francisco. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte.

SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. **Boletim de qualidade de água- Boletim 2017**. Disponível em <https://semarh.to.gov.br/diretorias/diretoria-de-planejamento-e-recursos-hidricos/boletim-de-qualidade-de-agua/-boletim-anual-2017-/>. Acesso em 01 maio 2019.

SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. **Boletim de qualidade de água- Boletim Trimestral 1/2018a**. Disponível em <https://central3.to.gov.br/arquivo/416996/>. Acesso em 01 maio 2019.

SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. **Boletim de qualidade de água- Boletim Trimestral 2/2018b**. Disponível em: <https://central3.to.gov.br/arquivo/412019/>. Acesso em 01 maio 2019.

SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. **Boletim de qualidade de água- Boletim Trimestral 3/2018c**. Disponível em: <https://central3.to.gov.br/arquivo/416998/>. Acesso em 01 maio 2019.

SEMARH- Secretaria do Meio Ambiente e Recurso Hídricos- Governo do Tocantins. **Boletim de qualidade de água- Boletim Trimestral 4/2018d**. Disponível em <https://central3.to.gov.br/arquivo/427447/>. Acesso em 01 maio 2019.

SEPLAN- Secretaria do Planejamento e Orçamento – Governo do Estado do Tocantins– **Perfil do agronegócio tocantinense-Versão Final (P6)**. Março 2016

SILVA, D. B. Qualidade de Água e Sedimento em Reservatório (2016) Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear– Materiais) - Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

SOUSA, A. C., CRUZ, A. D., OLIVEIRA, G. J. S; FELIX, A. M. C. NUNES, R. K. F., ALVES, G. S. (2016). Análise exploratória da qualidade da água tratada, armazenada em caixas-d'água do bairro do Roger, em João Pessoa-PB. **Principia** (João Pessoa), 29, 110-118.

SOUZA, P.A.P. Importância do uso de bioindicadores de qualidade: o caso específico das águas. In: FELICIDADE, N. et al. **Uso e gestão dos recursos hídricos no Brasil**. São Carlos: Rima, 2001. p.55-66.

TAPIA, L.; SÁNCHEZ, T.; BAYLÓN, M.; JARA, E. ARTEAGA, C., MACEDA, D.; SALVATIERRA, A. Invertebrados bentônicos como bioindicadores de calidad de agua en lagunas Altoandinas del Perú. **Ecología Aplicada**, v. 17, n. 2, p. 149-163, 2018. <https://dx.doi.org/10.21704/rea.v17i2.1235>

XU, M.; WANG, Z.; DUAN, X.; PAN, B. Effects of pollution on macroinvertebrates and water quality bio-assessment. **Hydrobiologia**, v.729, p. 247–259, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10750-013-1504-y>

ZARDO, D. C. Ocorrência de macroinvertebrados bentônicos em ecossistema aquático localizado em área agrícola no município de Campo Verde-MT. 2011 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá.

CAPÍTULO 7
ARTIGO 7
CONCENTRAÇÕES DE METAIS TÓXICOS EM ÁGUA, SOLO E SEDIMENTO DO
RIO FORMOSO, TO.

RESUMO

A bacia do Rio Formoso tem sua economia baseada na agropecuária, com forte inserção da agricultura irrigada. As margens do Rio Formoso são cercadas por terras agrícolas onde existem inúmeros projetos de irrigação que se utilizam dos recursos hídricos. O objetivo desta investigação foi avaliar a concentração de metais bário (Ba), cromo (Cr), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb), ferro (Fe) e alumínio (Al), por Espectrômetro de Emissão Atômica de Plasma por Microondas (MP-AES, do inglês, Microwave Plasma - Atomic Emission Spectrometer), em amostras de água, solo e sedimento, e a caracterização físico química do solo. As amostras foram coletadas em quatro campanhas realizadas entre abril de 2018 e fevereiro de 2019. A concentração dos metais foi determinada por A concentração da maioria dos metais na água, se encontram dentro dos valores estabelecidos pela legislação brasileira, além do Al e ferro Fe, que tem concentração naturalmente alta nas águas do Tocantins, o Ba apresenta concentração altas frente aos demais metais. No solo, que tem características ácidas, baixa fertilidade, e em sua maioria de textura arenosa, a concentração de Cr e Ba se destacam, por estar acima do permitido pela legislação. No sedimento, o Cr também apresentou concentração elevada. Os valores em sua maioria, para as matrizes solo e sedimento, estão em concordância com limites da legislação nacional, embora altas, se compararmos aos valores de *background* de alguns outros estados brasileiros, já que o Tocantins ainda não possui valores de referência de qualidade (VRQ) de solos definidos. Embora a concentração dos metais nas matrizes estudadas não se apresente fora dos padrões legais, está acima VRQ para a maioria dos estados. As concentrações dos metais são mais altas em pontos as margens do projeto agrícola, o que causa preocupação, com o avanço da agricultura na região, e o aumento de consumo de insumos agrícolas.

PALAVRAS CHAVES: Metais, compartimentos ambientais, Rio Formoso

ARTICLE 7

CONCENTRATIONS OF TOXIC METALS IN WATER, SOIL AND SEDIMENT OF RIO FORMOSO, TO.

ABSTRACT

The Formoso River basin's economy is based on agriculture, with a strong insertion of irrigated agriculture. The banks of the Rio Formoso are surrounded by agricultural land where there are countless irrigation projects that use water resources. The objective of this investigation was to evaluate the concentration of metals barium (Ba), chromium (Cr), copper (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), lead (Pb), iron (Fe) and aluminum (Al), by Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometer (MP-AES, from the English, Microwave Plasma - Atomic Emission Spectrometer), in water, soil and sediment samples, and the physical chemical characterization of the soil. The samples were collected in four campaigns carried out between April 2018 and February 2019. The concentration of metals was determined by The concentration of most metals in water, are within the values established by Brazilian legislation, in addition to Al and Fe iron, which has a naturally high concentration in the waters of Tocantins, Ba has high concentrations compared to other metals. In the soil, which has acidic characteristics, low fertility, and mostly sandy texture, the concentration of Cr and Ba stands out, as it is above what is allowed by legislation. In the sediment, Cr also showed a high concentration. The values, for the most part, for the soil and sediment matrices, are in agreement with limits of the national legislation, although high, when compared to the background values of some other Brazilian states, since Tocantins does not yet have quality reference values (VRQ) of defined soils. Although the concentration of metals in the matrices studied is not out of legal standards, it is above VRQ for most states. The concentrations of metals are higher in points than the margins of the agricultural project, which causes concern, with the advance of agriculture in the region, and the increase in consumption of agricultural inputs.

KEY WORDS: Metals, environmental compartments, Rio Formoso

INTRODUÇÃO

A adição de insumos para a produção agrícola do cerrado, a fim de proporcionar uma produtividade cada vez maior, é uma das formas de ameaça a conservação deste bioma (OLIVEIRA, 2007). Um solo de boa fertilidade é um dos principais fatores que contribuem

para aumento da produção agrícola, e para isso faz-se necessário repor os nutrientes através de adubação biológica e química. A expansão da área agrícola vem acompanhada do aumento da demanda de fertilizantes, já que o solo do cerrado é considerado de baixa fertilidade (CONAB, 2018). O uso de fertilizantes não se limita a agricultura, pois a pecuária também representa uma parcela significativa no uso dessas substâncias (MOREIRA *et al.*, 2007; RODRIGUES, 2010).

Embora fertilizantes sejam essenciais para fornecer nutrientes adequados e garantir uma boa colheita, sua aplicação sucessiva, a longo prazo, pode causar contaminação do solo em níveis nocivos, pelo fato de conterem metais. A contaminação por metais pesados pode abranger os diferentes compartimentos ambientais (solo, água, ar, sedimento e biota) (RIBEIRO *et al.*, 2012, PANDEY *et al.*, 2019). As principais fontes antrópicas de poluentes ambientais no solo são os fertilizantes, os pesticidas, a queima de biomassa na zona rural, a incineração de resíduos urbanos e industriais, a mineração, fundição e refinamento (OLIVEIRA; SILVA, 2013; ISLAM *et al.*, 2018, LIU *et al.*, 2019).

O termo “metais pesados” tem diferentes definições e a maioria delas leva em consideração as propriedades químicas desses elementos, porém o conceito metal pesado tem sido utilizado para um grupo de metais e semimetais associados a contaminação, potencial tóxico e ecotoxicidade (LIMA; MERÇON, 2014, LI *et al.*, 2019). O termo mais correto no estudo de contaminação ambiental seria metais tóxicos. Os mais estudados devido a sua toxicidade em humanos são o cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), manganês (Mn) e mercúrio (Hg) (OLIVEIRA, 2007; ALVES *et al.*, 2010; WUANA; OKIEIMEN, 2011). O metaloide As por ser capaz de causar toxicidade em baixas concentrações, é também inserido no grupo de metais tóxicos (TCHOUNWOU *et al.*, 2012, LIU *et al.*, 2019).

A toxicidade pode ser entendida como a capacidade inerente de um agente químico, de causar danos celulares aos organismos vivos (ISHERWOOD, 2000). A toxicidade dos metais se dá quando a concentração se eleva no organismo após exposição por diferentes vias (ZHANG *et al.*, 2015), por não serem biodegradáveis, se (bio)acumulam nos organismos por exposição direta a estes ou por contaminação pela cadeia trófica (assimilação via alimentação) (ALVES *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2013; LIMA; MERÇON, 2014; VOIGT *et al.*, 2016, LI *et al.*, 2019, LIU *et al.*, 2019). O ciclo biológico inclui bioconcentração em plantas e animais, e incorporação na cadeia alimentar pela água ou solo. A toxicidade de um metal advém do fato de interferirem em processos enzimáticos com baixa mobilidade nos organismos. Esta baixa mobilidade contribui para essa bioacumulação que provoca transformações nos organismos, podendo levar a morte (OLIVEIRA; SILVA, 2013).

Os locais de acumulação desses componentes são solos e sedimentos, na água, encontram-se dissolvidos sendo este, um ambiente de transição ou temporário (RIBEIRO *et al.*, 2012). Nas águas, esses metais podem reagir com vários conteúdos aquáticos (KHAN *et al.*, 2018).

Os solos são os maiores retentores de metais pesados, que ao contrário dos compostos orgânicos não são degradados neste compartimento por micro-organismos, podendo permanecer neste por muito tempo (WUANA; OKIEIMEN, 2011). A presença desses elementos no solo, dependendo da concentração, podem inibir a biodegradabilidade de contaminante orgânicos e pode impedir o uso da terra para as práticas agrícolas, causando insegurança alimentar, podendo também este solo ficar impróprio para ocupação (WUANA; OKIEIMEN, 2011).

Os metais ocorrem naturalmente no solo, e para uma avaliação da qualidade dos solos em termos de metais, faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais destes para que se possa ser feita a relação com riscos de contaminação. Esta avaliação é obtida pela comparação destes teores naturais dos elementos em um solo sem interferências antrópicas, com áreas com risco de contaminação (BRITO, 2017). O Tocantins, não possui ainda seu levantamento de valores de referência de qualidade de solo (VRQ) definidos.

No ambiente aquático, os metais passam por diversas transformações químicas que podem aumentar a sua capacidade tóxica (pH, carbono dissolvido e em suspensão), em função de sofrem reações que possibilitam remover ou potencializar sua atividade biológica (RIBEIRO *et al.*, 2012). A rápida mudança nos parâmetros físico-químicos em águas superficiais, levam a uma deterioração do equilíbrio no ambiente aquático, o que influencia diretamente a biota e indiretamente os seres humanos (KURNAZ *et al.*, 2016). Os processos como adsorção/dessorção, precipitação, sedimentação e difusão, são processos que influenciam na disponibilidade e na capacidade de ligação dos metais nos corpos hídricos favorecendo ou não sua autodepuração (RIBEIRO *et al.*, 2012)

O estudo da distribuição vertical das concentrações de metais pesados nos sedimentos serve tanto para descobrir a época de contaminação, como também o início e local da fonte contaminante (MALDONADO; WENDLING, 2009).

A concentração total de metais nos sedimentos, nem sempre reflete o real risco representado pelo metal. É essencial avaliar a forma química e o comportamento químico deste para análises de risco ambiental. Fatores como pH, potencial redox ou matéria orgânica, influenciam a mobilidade do metal entre a água e o sedimento. Somente a partir do conhecimento desta mobilidade e a biodisponibilidade desses metais, que se faz possível uma

análise dos impactos para a biota aquática. Vemos que a concentração total de metais nem sempre é um bom indicador quando a pretensão é determinar efeitos tóxicos (DUODU *et al.*, 2017).

A partir disto, fica evidenciado que os ambientes naturais são extremamente impactados pelas atividades agrícolas, onde o uso de fertilizantes em quantidades altas é comprovado. Os diferentes compartimentos ambientais água, solo, sedimento e biota estão expostos a contaminação por metais já que estes fazem parte da composição de vários fertilizantes ou encontram-se neles como contaminantes, o que é um enorme risco para a biodiversidade ambiental do cerrado já que estas substâncias possuem toxicidade para as diversas espécies presentes nestes compartimentos como também, a saúde humana. Este trabalho procurou identificar a presença de metais pesados em diferentes compartimentos ambientais do Rio Formoso na região de influência do Projeto Rio Formoso. Além disto uma avaliação físico-química dos solos foi feita tentando relacionar com a concentração dos metais encontrados.

METODOLOGIA

Área de estudo

A Região Hídrica Tocantins – Araguaia, local onde encontra-se o Rio Formoso, é considerada uma importante região de fronteira agrícola.

A bacia do Rio Formoso abrange parte do território de 21 municípios dos estados do Tocantins e Goiás (ANA, 2018). Nesta bacia, a economia concentra-se na agropecuária, com forte inserção da agricultura irrigada, mais precisamente às margens do Rio Formoso, que é cercado por terras agrícolas (MAGALHÃES FILHO *et al.*, 2015, REKOW, 2019). Nesta região, existem inúmeros projetos de irrigação que se utilizam dos recursos hídricos, incluindo o Projeto Rio Formoso.

O Projeto de Irrigação Rio Formoso, está localizado dentro da várzea tropical no extremo oeste da Bacia do Bananal, caracterizado por uma área plana de baixa altitude, no município de Formoso do Araguaia, região sudoeste do estado do Tocantins. É considerado o maior projeto de arroz irrigado do tipo inundação do mundo, em área contínua, com sistema de sub-inundação, para produção de soja certificada, no período de seca (MAGALHÃES FILHO *et al.*, 2015).

No período chuvoso na região (outubro a abril), ocupa-se com arroz irrigado com área cultivada de 18000 hectares em 2018 e produtividade média de 7500 kg por hectares., com sistemas de irrigação por inundação. No período de estiagem na região (maio a setembro),

basicamente a área é ocupada com a produção de soja para semente subirrigada (vazio sanitário), com produtividade média de 3300 kg por hectare e área de 16000 hectares cultivada, também 2000 hectares de melancia com produtividade média de 25000 kg por hectares, cultivada com sistema de subirrigação (MAGALHÃES FILHO *et al.*, 2015; REKOW, 2019).

Seleção de pontos amostrais

As amostras foram coletadas em sete pontos do Rio Formoso, na região do Projeto Agrícola do Rio Formoso, em Formoso do Araguaia, TO.

A escolha dos pontos deveu-se à influência do projeto na contaminação do rio. Um ponto foi amostrado no rio antes de passar pelo projeto agrícola (P1), 25 km antes do início da região do projeto; cinco pontos foram ao longo do projeto (P2 a P6), e um ponto foi depois que o rio passou pela margem do projeto (P7), ou seja, 45 km de P2 a P7, mostra a Figura 1. As quatro campanhas foram realizadas em abril (Campanha 1-C1) (período chuvoso), julho (Campanha 2-C2), outubro (Campanha 3-C3) (período seco) em 2018, e fevereiro (Campanha 4-C4) (período chuvoso) em 2019. A Tabela 2 mostra as coordenadas geográficas dos pontos de coleta.

Os pontos (P4) e (P5), são os pontos que diferem dos demais pela ausência de mata ciliar protegendo a margem do rio e separando-a dos campos de cultivo. Observa-se que nesses pontos, o rio está mais desprotegido que nos demais.

As condições de chuva nos dias de coleta foram de 11,4 mm em C1, 0 mm em C2 e C3, e 0,6 mm em C4. A profundidade do rio reflete essas condições climáticas. Apenas dois pontos (P1 e P5) possuem dados de profundidade, pois possuem monitoramento em tempo real. Em C1, 830 cm em P1 e 650 cm em P5; em C2, 275 cm em P1 e 183 cm em P5; em C3, 233 cm em P1 e 158 cm em P5; e em C4, 413 cm em P1 e 249 cm em P5 (SEMARH, 2018).

Cada coleta teve duração de 48 horas e foi feita de barco. A coleta na estação chuvosa foi realizada sem chuvas fortes.

Coleta das amostras

Todos os equipamentos e aparelhos foram limpos previamente com solução de ácido nítrico a 10 % (v/v) e enxaguados com água ultra pura (18,3 MΩ) antes do uso.

As amostras de solo, sedimentos e água, foram coletadas e armazenadas de acordo com Filizola *et al.* (2016) e CETESB (2011).

Para amostras de solo, foram coletados aproximadamente 2 kg de solo da camada superior até 20 cm de profundidade, entre 5 a 10 metros da margem do rio em uma amostra

composta. As amostras foram embaladas em sacos plásticos em um ambiente refrigerado ao gelo até que a preparação para a análise laboratorial. Para amostras de sedimentos, aproximadamente 2 kg de sedimentos foram coletados da camada superficial, a uma distância de 5 a 10 m da margem do rio, em uma amostra composta, usando um coletor de aço inoxidável Petersen modificado. Essa distância da margem escolhida para coleta variou de acordo com a profundidade do rio, que muda consideravelmente dependendo da época do ano. As amostras foram armazenadas em garrafas de polietileno descontaminadas em ambiente refrigerado ao gelo até a chegada para preparação laboratorial.

As amostras de água foram coletadas antes de amostras de sedimentos na camada superficial do corpo d'água a uma distância de 5 a 10 metros da margem do rio, devido à grande diferença na profundidade do rio em diferentes épocas de coleta. Foi realizada amostragem simples e as amostras foram acidificadas com HNO₃, refrigeradas até a preparação em laboratório.

Análises Físico Química de solo

As análises físico químicas do solo, como pH (CaCl₂), Acidez Potencial (H-Al), fósforo (P), Carbono Orgânico Total, Ca, Mg, K, Na, Capacidade de Troca Catônica efetiva e total, Soma de bases Trocáveis, Índice de saturação de bases por Alforam e textura, foram realizadas utilizando o método descrito por Donagema *et al.*, (2011).

Preparação das amostras e análises de metais

Todo o material usado para preparação das amostras foi de polietileno e os reagentes utilizados de grau analítico. As amostras de solo e sedimento coletadas foram secas a 60 °C por 3 dias e depois a 110 °C por 4 horas, após foram maceradas, homogeneizadas e peneiradas em peneiras de nylon 150µm. O sedimento e o solo (0,3 ± 0,005 g) foram pesados em tubos separados de Teflon e adicionados 4 mL de HNO₃ concentrado e 1 mL de H₂O₂. Os tubos foram fechados e o material foi digerido em micro-ondas, (Microwave Reaction System- Modelo: MultiwavePRO- Anton-Paar, com rampa de temperatura a 165 ° C por 10 min, 70 ° C por 10 min, segundo USEPA 3051. A solução foi centrifugada a 3000 rpm por 15 min, após, filtrada em filtro Whatman 42 e o volume foi completado a 50 mL de água ultra pura, para medição por Espectrômetro de emissão atômica de plasma por microondas (MP-AES) e os resultados foram expressos em mg kg⁻¹ de peso seco. As amostras de água foram filtradas em filtro Whatman 42 e analisadas.

As soluções de calibração de trabalho e soluções de calibração em branco, análises de amostras em branco, materiais de controle analítico de qualidade independente / de verificação solução foram preparadas e analisadas juntamente com amostras de sedimentos digeridos. As análises foram repetidas em amostras selecionadas aleatoriamente ao longo dos experimentos. O coeficiente de calibração da calibração linha (ajuste linear) sempre superior a 0,999 em todas as análises. A análise em triplicado de diferentes amostras indicou uma reprodutibilidade de cerca aproximadamente 10 %. Os limites de Detecção (LD) para cada metal foram calculados, sendo os valores 0,007; 0,002; 0,001; 0,001; 0,004; 0,001; 0,088; 0,042; 0,0004, 0,006 mg.L⁻¹ para Ni, Fe, Cr, Mn, Al, Cu, Zn, Cd, Ba e Pb , respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de metais em água

Os valores obtidos após as análises de metais na água são apresentados na Tabela 1. Estes são comparados com os valores estabelecidos pela legislação brasileira obtidos na resolução número 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA (Brasil, 2005), que estabelece classes de qualidade de água baseados no uso dos corpos hídricos e determina limites máximos para parâmetros que asseguram a qualidade e o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos. No presente trabalho, usou-se como referência os valores para classe II.

Tabela 1– Resultados das análises de água do Rio Formoso mg.L⁻¹.

		Ba	Fe	Cr	Mn	Al	Cu	Zn	Ni	Pb
C1	P1	0,0150	0,0590	0,0026	0,0034	<LOD	0,0070	<LD	<LD	<LD
	P2	0,0039	0,0502	0,0017	0,0052	0,0174	0,0049	0,0104	<LD	<LD
	P3	0,0016	0,0525	0,0015	0,0046	0,0148	0,0038	<LD	<LD	<LD
	P4	0,0026	0,0627	0,0015	0,0066	0,0181	0,0036	<LD	<LD	<LD
	P5	0,0180	0,0546	0,0015	0,0056	0,0153	0,0036	<LD	<LD	<LD
	P6	0,0048	0,0544	0,0021	0,0053	0,0148	0,0033	0,0088	<LD	<LD
	P7	0,0018	0,0539	0,0018	0,0053	0,0108	0,0040	0,0100	<LD	<LD
C2	M	0,0068	0,0553	0,0018	0,0051	0,0134	0,0043	0,0097	<LD	<LD
	SD	0,0067	0,0042	0,0004	0,0009	0,0054	0,0013	0,0008	<LD	<LD
	Mv	0,0180	0,0627	0,0026	0,0066	0,0181	0,0070	0,0104	<LD	<LD
	mv	0,0016	0,5002	0,0015	0,0034	<LOD	0,0033	<LD	<LD	<LD
	P1	0,0008	0,0348	0,0016	0,0026	0,0144	0,0030	<LD	<LD	<LD
C2	P2	0,0069	0,0363	0,0015	0,0043	0,0213	0,0027	0,0089	<LD	<LD
	P3	0,0127	0,0368	0,0015	0,0021	0,0305	0,0023	<LD	<LD	<LD
	P4	0,0147	0,0553	0,0014	0,0063	0,0673	0,0028	0,0097	<LD	<LD
	P5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	P6	0,0213	0,0339	0,0016	0,0863	0,0053	0,0024	0,0089	<LD	<LD
	P7	0,0166	0,0272	0,0020	0,0043	0,0128	0,0033	<LD	<LD	<LD
	M	0,0121	0,0374	0,0016	0,0176	0,0253	0,0027	0,0092	<LD	<LD
C2	SD	0,0073	0,0094	0,0002	0,0337	0,0223	0,0003	0,0004	<LD	<LD
	Mv	0,0213	0,0553	0,0020	0,0863	0,0673	0,0033	0,0097	<LD	<LD
	mv	0,0008	0,272	0,0014	0,0021	0,0053	0,0024	<LD	<LD	<LD

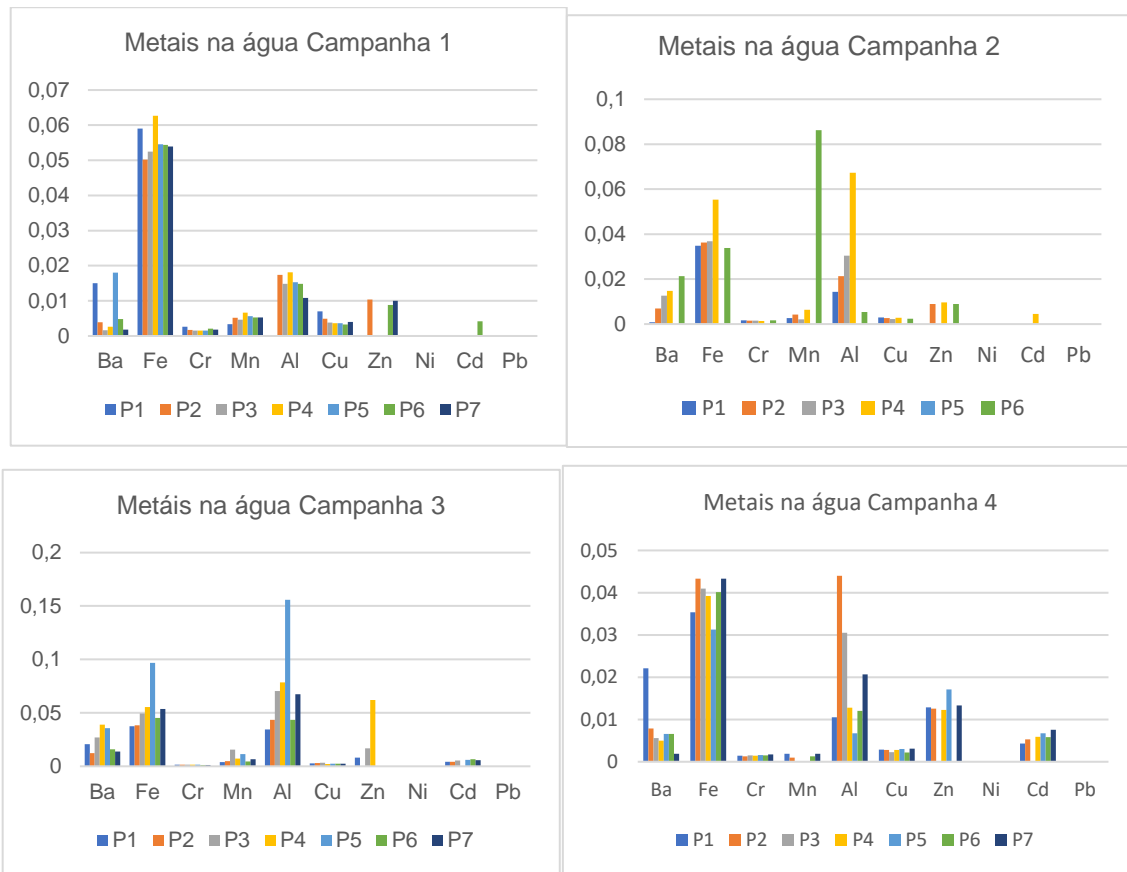
C3	P1	0,0207	0,0374	0,0014	0,0040	0,0345	0,0028	0,0081	<LD	<LD
	P2	0,0124	0,0383	0,0014	0,0047	0,0436	0,0029	<LD	<LD	<LD
	P3	0,0269	0,0496	0,0014	0,0155	0,0705	0,0034	0,0168	<LD	<LD
	P4	0,0391	0,0554	0,0015	0,0073	0,0784	0,0022	0,0620	<LD	<LD
	P5	0,0358	0,0968	0,0015	0,0115	0,1557	0,0025	<LD	<LD	<LD
	P6	0,0159	0,0452	0,0013	0,0044	0,0436	0,0025	<LD	<LD	<LD
	P7	0,0137	0,0538	0,0013	0,0067	0,0674	0,0025	<LD	<LD	<LD
	M	0,0235	0,0538	0,0014	0,0077	0,0705	0,0027	0,0162	<LD	<LD
	SD	0,0107	0,0202	0,0001	0,0043	0,0410	<LD	0,0206	<LD	<LD
	Mv	0,0391	0,0968	0,0015	0,0155	0,1557	0,0034	0,0620	<LD	<LD
	mv	0,0124	0,0383	0,0013	0,0040	0,0345	0,0022	<LD	<LD	<LD
C4	P1	0,0221	0,0354	0,0014	0,0019	0,0105	0,0029	0,0129	<LD	<LD
	P2	0,0079	0,0433	0,0013	0,0010	0,0440	0,0028	0,0126	<LD	<LD
	P3	0,0056	0,0410	0,0015	<LD	0,0305	0,0023	<LD	<LD	<LD
	P4	0,0050	0,0392	0,0014	<LD	0,0128	0,0028	0,0123	<LD	<LD
	P5	0,0066	0,0313	0,0016	<LD	0,0067	0,0030	0,0171	<LD	<LD
	P6	0,0066	0,0401	0,0015	0,0013	0,0120	0,0022	<LD	<LD	<LD
	P7	0,0019	0,0433	0,0017	0,0019	0,0207	0,0031	0,0133	<LD	<LD
	M	0,0079	0,0391	0,0014	0,0012	0,0196	0,0027	0,0114	<LD	<LD
	SD	0,0065	0,0044	0,0001	0,0005	0,0133	0,0003	0,0042	<LD	<LD
	Mv	0,0221	0,0433	0,0017	0,0019	0,0440	0,0030	0,0133	<LD	<LD
	mv	0,0019	0,0313	0,0013	0,0009	0,0067	0,0022	<LD	<LD	<LD
		Ba	Fe	Cr*	Mn	Al	Cu	Zn*	Ni*	Pb*
	*	0,7	0,3	0,05	0,1	0,1	0,009	0,18	0,025	0,01

NA- não analisado; M- média dos valores, SD- desvio padrão; Mv- maior valor, mv -menor valor; *Valores Máximos Permitidos estabelecidos pelo CONAMA 354/05 (Brasil, 2005).

Pode-se observar que todos valores estão abaixo dos estabelecidos pela legislação. Junto com o Al e Fe, o Ba é o elemento que apresenta maiores concentrações.

Para os elementos Cr, Mn, Cu, Zn, Pb, não houve variação de valores, ao se comparar os diferentes períodos amostrado (seco, chuvoso). Já para Al, Fe e Ba os valores encontrados foram maiores no período seco em relação ao período chuvoso, conforme Figura 2.

Figura 2- Concentração de metais em água, nas diferentes campanhas amostrais.



Nota-se, também, no P4, da C2 os teores de Ba, Fe, Mn, Zn e Cd são elevados o mesmo ocorrendo no P5 da C3 para os teores de Ba, Mn, Al, Cd, Fe, ambos em campanhas no período seco.

Com exceção dos resultados encontrados para o Ba que são mais altos no P1, os valores encontrados para as a matriz água são mais em pontos localizados a margem do projeto agrícola.

Análises Físico Químicas e de metais no solo

Os solos predominantes na bacia do Formoso segundo SEPLAN (2016), são o plintossolo, solos concrecionários, latossolo vermelho-amarelo, hidromórfico gleizado, pódzólico, areias quartsozas e solos litólicos, solos estes que possuem baixa saturação, uma elevada acidez, baixa fertilidade e permeabilidade.

Após as análises físico químicas do solo, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Resultados das análises físico químicas do solo.

		P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7
CTC capacidade de troca de Cátions	C1	5,98	4,62	13,84	17,06	5,20	13,08	10,15
	C2	5,39	3,58	9,38	6,23	7,59	2,60	8,67
	C3	8,99	9,10	13,71	17,70	8,44	16,29	11,21
	C4	9,67	5,33	6,86	11,40	8,45	9,05	6,98
	M	7,51	5,66	10,95	13,10	7,42	10,25	9,25
	SD	2,14	2,40	3,42	5,38	1,53	5,90	1,84
Saturação de Bases V%	C1	29,77	32,90	12,57	20,87	23,08	28,90	13,30
	C2	48,05	30,17	34,97	42,22	38,08	19,23	36,56
	C3	28,81	29,67	11,74	70,62	52,61	39,84	21,50
	C4	27,61	24,95	19,83	42,98	62,13	6,08	35,53
	M	33,56	29,42	19,78	44,17	43,97	23,51	26,72
	SD	9,70	3,30	10,76	20,39	17,08	14,35	11,28
Saturação Al m%	C1	10,10	6,17	34,09	20,18	20,00	15,63	47,06
	C2	3,72	35,71	23,36	10,24	9,40	66,67	3,06
	C3	16,18	19,64	63,16	0,00	6,72	19,78	38,14
	C4	22,61	32,14	49,63	9,59	0,00	80,63	6,06
	M	13,15	23,41	42,56	10,00	9,03	45,68	23,58
	SD	8,10	13,40	17,46	8,24	8,31	32,84	22,30
Ca/Mg	C1	1,93	1,80	1,40	1,08	1,38	1,51	1,25
	C2	1,54	1,13	1,07	1,30	1,21	1,50	1,30
	C3	2,03	1,66	1,64	1,32	1,99	0,86	1,19
	C4	1,31	2,37	0,76	1,00	1,32	3,17	1,31
	M	1,70	1,74	1,22	1,17	1,475	1,76	1,26
	SD	0,34	0,51	0,38	0,16	0,35	0,99	0,05
Ca/K	C1	14,00	10,22	8,64	20,00	8,13	7,24	10,14
	C2	9,87	5,20	11,57	7,26	5,11	5,40	2,88
	C3	13,83	7,80	11,88	11,27	12,77	7,05	3,97
	C4	11,08	18,00	9,33	5,77	10,48	7,60	3,97
	M	12,19	10,30	10,35	11,07	9,12	6,82	5,24
	SD	2,05	5,52	1,61	6,39	3,28	0,97	3,31
Mg/K	C1	7,25	5,67	6,18	18,56	5,88	4,79	8,14
	C2	6,40	4,60	10,86	5,58	4,21	3,60	2,21
	C3	6,75	4,70	7,25	8,57	6,41	8,18	3,34
	C4	8,46	7,60	12,33	5,79	7,96	2,40	3,23
	M	7,21	5,64	9,15	9,62	6,11	4,74	4,23
	SD	0,90	1,39	2,91	6,11	1,55	2,49	2,65
Ca/CTC	C1	0,19	0,20	0,07	0,11	0,13	0,16	0,07
	C2	0,27	0,15	0,17	0,22	0,19	0,10	0,17
	C3	18,46	17,14	6,93	38,19	33,29	17,31	10,26
	C4	14,89	16,89	8,16	19,74	33,49	4,20	17,62
	M	8,45	8,59	3,83	14,56	16,77	5,44	7,03
	SD	9,60	9,72	4,31	18,25	19,18	8,14	8,53
Mg/CTC	C1	0,10	0,11	0,05	0,10	0,09	0,11	0,06
	C2	0,18	0,13	0,16	0,17	0,16	0,07	0,13
	C3	9,01	10,33	4,23	29,40	16,71	20,07	8,65
	C4	11,38	7,13	10,79	19,82	25,44	1,33	13,47
	M	5,17	4,42	3,81	12,37	10,6	5,39	5,58
	SD	5,88	5,14	5,04	14,66	12,61	9,80	6,63
K/CTC	C1	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01
	C2	0,03	0,03	0,01	0,03	0,04	0,02	0,06
	C3	1,33	2,20	0,58	3,39	2,61	2,46	2,59
	C4	1,34	0,94	0,87	3,42	3,20	0,55	4,44
	M	0,68	0,80	0,37	1,71	1,47	0,76	1,77
	SD	0,76	1,03	0,43	1,95	1,68	1,16	2,15

H+Al/CTC	C1	0,70	0,67	0,87	0,79	0,77	0,71	0,87
	C2	0,52	0,70	0,65	0,58	0,62	0,81	0,63
	C3	0,71	0,70	0,88	0,29	0,47	0,60	0,78
	C4	0,72	0,75	0,80	0,57	0,38	0,94	0,64
	M	0,66	0,70	0,8	0,56	0,56	0,76	0,73
	SD	0,09	0,03	0,11	0,20	0,17	0,14	0,11
Ca+Mg cmolc.dm ³ (mE/100mL)	C1	1,70	1,43	1,63	3,47	1,12	3,49	1,28
	C2	2,44	0,98	3,14	2,44	2,61	0,45	2,65
	C3	2,47	2,50	1,53	11,89	4,22	6,09	2,12
	C4	2,54	1,28	1,30	4,51	4,98	0,50	2,17
	M	2,29	1,55	1,9	5,57	3,23	2,63	2,05
	SD	0,39	0,66	0,84	4,29	1,72	2,71	0,57
Ca cmolc.dm ³ (mE/100mL)	C1	1,11	0,92	0,95	1,80	0,65	2,10	0,71
	C2	1,48	0,52	1,62	1,38	1,43	0,27	1,50
	C3	1,66	1,56	0,95	6,76	2,81	2,82	1,15
	C4	1,44	0,90	0,56	2,25	2,83	0,38	1,23
	M	1,42	0,975	1,02	3,04	1,93	1,39	1,15
	SD	0,23	0,43	0,44	2,50	1,08	1,27	0,38
Mg cmolc.dm ³ (mE/100mL)	C1	0,58	0,51	0,68	1,67	0,47	1,39	0,57
	C2	0,96	0,46	1,52	1,06	1,18	0,18	1,15
	C3	0,81	0,94	0,58	5,14	1,41	3,27	0,97
	C4	1,10	0,38	0,74	2,26	2,15	0,12	0,94
	M	0,86	0,57	0,88	2,53	1,30	1,24	0,91
	SD	0,22	0,25	0,43	1,81	0,69	1,47	0,24
Al cmolc.dm ³ (mE/100mL)	C1	0,20	0,10	0,90	0,90	0,30	0,70	1,20
	C2	0,10	0,60	1,00	0,30	0,30	1,00	0,10
	C3	0,50	0,66	2,76	0,00	0,32	1,60	1,55
	C4	0,78	0,63	1,34	0,52	0,00	2,29	0,16
	M	0,39	0,50	1,5	0,43	0,23	1,40	0,75
	SD	0,31	0,26	0,86	0,38	0,15	0,70	0,73
H+Al cmolc.dm ³ (mE/100mL)	C1	4,20	3,10	12,10	13,50	4,00	9,30	8,80
	C2	2,80	2,50	6,10	3,60	4,70	2,10	5,50
	C3	6,40	6,40	12,10	5,20	4,00	9,80	8,80
	C4	7,00	4,00	5,50	6,50	3,20	8,50	4,50
	M	5,1	4	8,95	7,2	3,97	7,42	6,9
	SD	1,95	1,71	3,64	4,36	0,61	3,59	2,23
K cmolc.dm ³ (mE/100mL)	C1	0,08	0,09	0,11	0,09	0,08	0,29	0,07
	C2	0,15	0,10	0,14	0,19	0,28	0,05	0,52
	C3	0,12	0,20	0,08	0,60	0,22	0,40	0,29
	C4	0,13	0,05	0,06	0,39	0,27	0,05	0,31
	M	0,12	0,11	0,097	0,31	0,21	0,20	0,30
	SD	0,03	0,06	0,035	0,22	0,09	0,18	0,18
P (melich) mg.L ⁻¹	C1	6,00	22,80	11,30	6,50	4,10	1,30	1,30
	C2	7,60	16,80	4,60	3,70	5,00	14,50	28,70
	C3	10,92	12,72	5,51	21,09	22,41	2,19	4,63
	C4	13,32	11,76	5,35	6,47	36,35	8,63	9,15
	M	9,46	16,02	6,69	9,44	16,96	6,65	10,94
	SD	3,29	5,02	3,10	7,88	15,43	6,16	12,27
Matéria Orgânica %	C1	1,30	1,20	1,60	1,70	1,00	1,60	1,00
	C2	0,90	1,10	1,20	1,20	1,30	0,80	1,90
	C3	1,72	2,01	0,93	0,27	1,07	0,70	1,68
	C4	1,91	1,11	1,03	2,01	2,21	1,09	1,14
	M	1,46	1,35	1,19	1,29	1,39	1,05	1,43
	SD	0,45	0,44	0,29	0,76	0,56	0,40	0,43
pH CaCl ₂	C1	4,50	4,00	4,10	4,10	4,30	4,30	3,80
	C2	4,50	4,10	4,00	4,20	4,30	3,80	4,30
	C3	4,35	4,16	3,78	5,18	4,30	4,12	4,09

	C4	3,91	3,97	3,93	4,26	4,99	4,26	5,05
	M	4,31	4,06	3,95	4,43	4,47	4,12	4,31
	SD	0,28	0,09	0,13	0,50	0,345	0,23	0,53
Textura (Argila) %	C1	17,00	17,00	44,00	59,00	16,00	42,00	26,00
	C2	20,00	14,00	23,00	35,00	16,00	26,00	20,00
	C3	14,50	24,20	28,50	48,00	19,20	39,30	17,90
	C4	19,40	15,30	26,40	43,20	21,40	20,20	12,30
	M	17,72	17,62	30,47	46,3	18,15	31,87	19,05
	SD	2,51	4,55	9,30	10,02	2,64	10,46	5,66
Textura (Limo) %	C1	20,80	19,80	34,70	29,00	15,00	44,70	28,40
	C2	16,80	9,50	61,40	0,50	23,80	17,40	30,00
	C3	11,20	19,00	27,00	38,00	45,40	45,50	42,60
	C4	22,40	11,40	22,10	27,50	44,30	18,70	27,90
	M	17,8	14,92	36,3	23,75	32,12	31,57	32,22
	SD	4,99	5,23	17,52	16,18	15,13	15,63	6,974
Textura (Areia) %	C1	62,20	63,20	21,30	12,00	69,00	13,30	45,60
	C2	63,20	76,50	15,60	64,50	60,20	56,60	50,00
	C3	74,30	56,80	44,50	14,00	35,40	15,20	39,50
	C4	58,20	73,30	51,50	29,30	34,30	61,10	59,80
	M	64,47	67,45	33,22	29,95	49,72	36,55	48,72
	SD	6,90	9,08	17,45	24,29	17,55	25,83	8,55

M- Média dos valores , SD-Desvio padrão

Os solos do cerrado segundo Coba (2012) apresentam baixa fertilidade e isso foi comprovado neste trabalho. Segundo o autor os solos da região possuem baixa disponibilidade de elementos como P, N e S e altas concentrações de Al, o que também foi encontrado para os solos da região amostrada.

Os valores de Mg^{2+} trocável e Ca^{2+} trocável nas campanhas C1 e C2 apresentam valores bem baixos comparados as campanhas C3 e C4.

Quando analisamos CTC, que indica a capacidade total de retenção de cátions, verifica-se que em sua maioria valores aparecem entre 6 e 25, indicando a necessidade de uma maior quantidade de calcário para aumentar o pH do solo, que já foi mencionado ser muito baixo. Em apenas alguns pontos os valores de CTC ficam entre 1 e 5 o que também é indicativo de uma baixa fertilidade.

Mais um indicativo da baixa fertilidade do solo da região amostrada são os resultados encontrados para a saturação de Bases nos pontos P3, P4, P5 e P7 (C1); P6 (C2); P3, P7 (C3) e P3, P6 (C4), apresentam-se baixos. De forma geral observou-se que para os pontos amostrados temos solos distróficos (pouco férteis) com valores de V% menores que 50%.

Quanto ao teor de fósforo, os solos coletados apresentam valores muito baixos, indicando uma baixa fertilidade, o que fortalece a tendência de uso de fertilizantes na região. Apenas os pontos P2 (C1 e C2), P4 (C3), P5 (C3 e C4) e P7 (C2) apresentaram níveis de P satisfatórios.

Quanto a textura o P1, P2, P7 caracteriza-se por solo tipo arenoso, o P4 caracteriza-se por ser argiloso e P3, P5 e P6 apresentam textura média a arenosa.

Sabe-se que quanto maior a quantidade de matéria orgânica, maior a quantidade de sítios de retenção de cátions. Quanto a matéria orgânica os solos analisados apresentam baixos teores o que pode explicar os valores baixos de CTC.

Os valores obtidos após as análises de metais no solo são apresentados na Tabela 3. Estes são comparados com os valores estabelecidos pela legislação brasileira obtidos na resolução nº 460, de 30 de dezembro de 2013 do CONAMA (BRASIL, 2013), que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

Tabela 3 – Resultados das análises de solo do Rio Formoso em mg.Kg⁻¹.

	Pontos	Ba mg.Kg ⁻¹	Fe g.Kg ⁻¹	Cr mg.Kg ⁻¹	Mn mg.Kg ⁻¹	Al g.Kg ⁻¹	Cu mg.Kg ⁻¹	Zn mg.Kg ⁻¹	Ni mg.Kg ⁻¹	Pb mg.Kg ⁻¹
C1	P1	98,89	28,73	43,12	281,56	19,67	11,15	26,52	<LD	18,09
	P2	43,70	9,18	28,97	62,85	14,36	7,36	22,83	<LD	12,76
	P3	144,64	26,92	50,16	199,43	33,04	17,77	30,43	<LD	22,40
	P4	208,72	56,97	71,97	382,44	41,04	29,04	37,22	<LD	22,09
	P5	34,78	5,49	15,45	29,18	6,59	4,41	12,01	<LD	13,49
	P6	184,92	5,26	44,94	685,41	22,61	14,24	31,92	<LD	22,84
	P7	72,82	9,28	28,94	36,05	13,53	7,59	21,11	<LD	16,37
	M	112,64	20,26	40,51	239,56	21,55	13,08	26,00	<LD	18,29
	SD	68,40	18,93	18,28	237,86	11,95	8,36	88,27	<LD	4,27
	Mv	208,72	56,97	71,97	685,41	41,04	29,03	37,22	<LD	22,84
	mv	34,58	5,26	15,43	36,05	6,59	4,41	12,01	<LD	12,76
C2	P1	97,99	11,87	29,59	278,70	11,98	7,27	3,64	<LD	13,58
	P2	28,35	5,22	21,94	53,25	6,43	1,97	ND	<LD	14,79
	P3	138,63	30,19	64,50	150,49	23,51	12,10	21,75	<LD	17,53
	P4	56,23	8,35	32,74	51,23	13,83	<LD	<LD	<LD	12,74
	P5	53,25	7,91	221,5	69,50	7,18	1,25	<LD	<LD	12,75
	P6	40,25	13,96	33,50	48,20	15,52	4,34	<LD	<LD	8,92
	P7	50,42	6,40	29,96	42,87	9,08	1,70	3,65	<LD	10,72
	M	66,44	11,98	61,96	99,87	12,50	4,77	9,68	<LD	13,00
	SD	38,46	5,58	71,64	87,48	5,90	4,24	10,45	<LD	2,77
	Mv	138,63	30,19	221,5	278,70	23,51	12,10	21,75	<LD	17,53
	mv	28,35	5,22	21,94	42,87	6,43	<LD	<LD	<LD	8,92
C3	P1	77,23	11,00	23,51	221,04	8,95	5,94	32,42	<LD	11,63
	P2	65,25	10,10	32,25	71,65	13,94	11,08	32,25	<LD	13,54
	P3	78,46	19,76	37,61	93,16	18,94	9,46	26,65	<LD	15,44
	P4	265,78	14,95	81,82	427,44	39,05	28,51	57,02	<LD	21,82
	P5	98,82	16,81	24,95	87,33	12,01	8,07	52,10	<LD	20,30
	P6	191,29	40,65	<LOD	653,98	26,17	15,92	44,78	<LD	19,65
	P7	68,01	10,62	27,16	48,75	17,46	8,82	28,55	<LD	11,37
	M	120,69	17,70	37,88	229,05	19,50	12,54	39,11	<LD	16,25
	SD	77,50	10,74	22,14	229,43	10,24	7,70	12,11	<LD	4,32
	Mv	265,78	40,65	81,82	653,98	39,05	28,51	57,02	<LD	21,92

	mv	65,25	10,10	<LOD	48,75	8,95	5,94	26,65	<LD	11,27
C4	P1	70,40	11,57	16,77	245,20	6,68	12,05	35,20	<LD	8,74
	P2	42,91	8,05	25,93	54,23	11,50	16,27	29,47	<LD	11,08
	P3	66,12	12,15	32,69	66,62	16,54	16,72	38,10	<LD	15,49
	P4	157,23	45,14	60,54	2764,75	38,35	28,24	48,82	<LD	11,01
	P5	56,79	12,64	31,93	70,20	12,12	15,60	49,72	<LD	13,89
	P6	35,09	11,28	22,49	48,43	11,47	15,32	34,84	<LD	11,37
	P7	41,89	5,25	13,93	72,89	6,05	12,18	25,55	<LD	13,36
	M	67,20	15,15	29,18	474,61	14,67	16,62	37,38	<LD	12,13
	SD	41,80	13,48	15,52	1012,18	11,02	5,45	9,10	<LD	2,25
	Mv	157,23	45,14	60,54	2764,75	38,35	28,24	49,72	<LD	15,49
	mv	35,09	5,25	13,93	48,43	6,05	12,05	25,55	<LD	8,74
*		150	-	75	-	-	60	300	30	73

NA- não analisado; M- média dos valores, SD- desvio padrão; Mv- maior valor, mv -menor valor; *Valores Máximos Permitidos estabelecidos pelo CONAMA 460/13 (Brasil, 2013).

Solo são os maiores detentores de metais (WUANA; OKIEIMEN, 2011). Neste trabalho a variação de valores encontrados nas diferentes campanhas para o Cu, foi alta (variação de valores de $0,001$ a $29,03 \text{ mg.kg}^{-1}$)

Biondi *et al.* (2011), também encontraram uma grande variação entre as amostras coletadas em seu trabalho com teores com variação de $0,05\text{--}44,35 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Ni e $0,10\text{--}34,73 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Cu

Já no trabalho de Campos *et al.* (2003), a faixa de variação para os mesmos elementos foi de Ni variando entre 3 e 45 mg.kg^{-1} e 3 e 238 mg.kg^{-1} para o Cu.

A maior variação de resultados foi para o Mn que variou de $36,05\text{--}2764,75 \text{ mg.kg}^{-1}$.
¹ No solo o manganês apresentou maior variação e maior concentração, porém não existem valores limites estabelecidos para este metal na legislação. Outra observação importante é que os valores de Mn no P1 são altos, assim como no P6.

A concentração de Ba, também se destaca nesta matriz, sendo que no P4 e P6 da C1 e C4 os valores estão acima dos limites estabelecidos pela resolução do CONAMA 460/13, assim como no P4 da C4.

Os valores de Ba encontrados neste trabalho variaram de $28,35\text{--}265,78 \text{ mg.kg}^{-1}$. Pérez *et al.* (1997) verificaram que em solo do tipo latossolos e argissolos, a concentração média de Ba é de $36,38 \text{ mg.kg}^{-1}$, já Biondi *et al.* (2011), em seus estudos em áreas de várzea com organossolo, obtiveram valores de Ba de $363,15$ e $326,30 \text{ mg.kg}^{-1}$, valores mais altos, assim como neste trabalho, embora o tipo de solo seja diferente.

Os valores das legislações em outros países, permitem valores para Ba, superiores ao estabelecidos no Brasil, sendo no Canadá de 750 mg.kg^{-1} e de 650 mg.kg^{-1} na Holanda (BIONDI *et al.*, 2011)

O Cr é outro metal que está acima dos valores limites da legislação no P4 da C2 e C3.

Os valores de *background*, de acordo com a geoquímica ambiental, se referem a concentração natural de um elemento em um ambiente não antropizado. É considerado contaminante toda concentração acima deste valor (TORREZANI, 2016).

O Estado do Tocantins não tem seus valores de qualidade de solos determinados assim como não possui valores de *backgrounds* determinados, o que já ocorre em outros estados: Pernambuco (BIONDI, 2010; CPRH, 2014), Paraíba (COPAM, 2014), São Paulo (CETESB, 2014), Minas Gerais (CAIRES, 2009), Rio Grande do Norte (COSTA, 2013), Rio de Janeiro (CONEMA, 2012), Rio Grande do Sul (FEPAM, 2014), conforme Tabela 4. Esses valores geoquímicos são importantes porque nos possibilitam avaliar riscos potenciais de contaminação e identificar concentrações naturais de elementos-traço de uma determinada área (RODRIGUES; NALINI JUNIOR, 2009). Estudos sobre metais pesados no solo do Tocantins são escassos.

A legislação do CONAMA nº 460, assim como muitos estudos de valores de referência de qualidade de solo (VRQ), não estabelecem valores para Fe, Al e Mn.

Tabela 4- VRQ do solo em mg.Kg⁻¹, em estados do Brasil.

Estado	Ba	Cr	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb	Fonte
Pernambuco	99	35	5	35	9	0,5	13	BIONDI, 2010; CPRH, 2014
Minas Gerais	265	75	49	46,5	21,5	0,4	19,5	CAIRES, 2009
Rio Grande do Norte	53	30,9	13,7	23,8	19,8	0,10	16,2	COSTA, 2013
São Paulo	75	40	35	60	13	<0,5	17	CETESB, 2014
Paraíba	117	48,3	20,8	33,6	14,4	0,08	14,6	COPAM, 2014
Pará	-	15,5	18,4	10,8	2,4	0,03	3,4	FERNANDES et al, 2011
CONAMA 460/13	150	75	60	300	30	1,3	73	BRASIL, 2013

Sabe-se que em alguns tipos de solos no Brasil, a concentração de determinados elementos-traço é naturalmente, mais elevada, sem que isso chegue a ser prejudicial e sem que estes valores estejam relacionados às atividades antrópicas, podendo estar ligados apenas a fatores geogênicos/naturais (TORREZANI, 2016).

Levando-se em consideração os VRQs de outros estados, os teores de metais encontrados neste estudo, para o solo da região do Projeto agrícola as margens do rio Formoso, estariam com concentração elevada.

O tipo de solo também influencia nos teores dos elementos, tanto que estados como Rio de Janeiro (CONEMA, 2012), Rio Grande do Sul (FEPAM, 2014), tem seus VRQs classificados em classes de acordo com o tipo de solo. Acredita-se que no estado do Tocantins,

por ter diferentes classificações de solo e uma área territorial grande, terá seu VRQ também classificado desta forma.

O que vale a pena ressaltar é que os valores do CONAMA nº 460/13, são maiores que os do VRQ da maioria dos estados o que é preocupante pois caso os solos tenham seus valores de metais aumentados por ação antrópica em relação ao seu conteúdo de metal natural, ainda assim, esta concentração estará dentro dos limites permitidos pela legislação nacional.

O que pode ser observado é segundo Fernandes *et al.* (2011), para os metais Cr, Zn e Pb os valores encontrados neste trabalho são superiores aos valores para o estado do Pará, que faz divisa com o Tocantins.

Análises de metais no sedimento

O sedimento apresenta um comportamento, quanto a concentrações de metais, semelhante as do solo, embora, os teores sejam menores, onde se destaca o Mn, principalmente no P3 (C1 e C4) e P4 (C4), que possui valores mais elevados nestes pontos mencionados. As concentrações obtidas para os metais, no sedimento, estão mostradas na Tabela 5.

Tabela 5– Resultados das análises de SEDIMENTO do Rio Formoso.

	Pontos	Ba mg.Kg ⁻¹	Fe g.Kg ⁻¹	Cr mg.Kg ⁻¹	Mn mg.Kg ⁻¹	Al g.Kg ⁻¹	Cu mg.Kg ⁻¹	Zn mg.Kg ⁻¹	Ni mg.Kg ⁻¹	Pb mg.Kg ⁻¹
C1	P1	18,89	5,30	10,19	70,82	0,94	3,72	13,91	<LD	8,45
	P2	12,93	13,03	32,82	73,78	3,11	2,16	34,97	<LD	6,23
	P3	34,57	6,13	65,94	425,01	3,85	21,73	45,19	<LD	14,82
	P4	27,49	10,88	13,75	93,53	3,72	6,38	29,46	<LD	9,08
	P5	38,57	6,47	12,12	89,76	4,55	6,43	15,82	<LD	8,41
	P6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	P7	2,49	9,62	12,96	101,69	5,36	4,49	14,95	<LD	9,22
	M	22,49	8,57	24,63	142,43	3,59	7,48	25,72	<LD	9,37
	SD	13,67	3,08	21,87	138,94	1,51	7,16	12,90	<LD	2,88
	Mv	38,57	13,03	65,94	425,01	5,36	21,73	45,19	<LD	14,82
	Mv	2,49	5,30	10,19	70,82	0,94	2,16	13,91	<LD	6,23
	C2	P1	23,75	6,27	10,96	161,77	3,15	3,46	15,33	<LD
P2		21,44	10,02	33,38	75,05	4,58	4,63	12,91	<LD	11,45
P3		34,29	14,88	65,39	130,55	8,89	7,10	23,02	<LD	14,94
P4		26,91	7,63	13,58	158,19	4,99	2,91	7,76	<LD	11,15
P5		42,29	13,48	11,91	141,20	7,73	6,80	12,15	<LD	14,81
P6		7,01	6,88	<LOD	27,02	1,52	2,60	12,73	<LD	19,91
P7		2,59	2,80	13,45	19,65	0,66	2,84	28,71	<LD	10,34
	M	22,61	8,85	24,78	101,91	4,50	4,33	16,09	<LD	13,53
	SD	14,08	4,24	21,60	60,84	3,04	1,91	7,24	<LD	3,33
	Mv	42,29	14,88	65,39	161,77	8,89	6,80	28,71	<LD	19,91
	Mv	2,59	2,80	<LOD	19,65	0,66	2,60	7,76	<LD	10,34
		P1	14,42	5,93	12,22	70,38	2,71	3,66	11,49	<LD
P2		9,10	2,75	6,15	66,15	0,77	<LOD	14,75	<LD	7,13

C3	P3	25,85	13,42	19,39	144,93	5,54	2,98	25,36	<LD	8,70
	P4	13,33	9,41	11,88	93,57	2,94	2,90	9,40	<LD	9,70
	P5	575,18	302,65	331,17	3121,4	96,05	120,13	163,83	<LD	74,92
	P6	73,10	33,69	27,19	366,27	11,42	7,23	30,69	<LD	11,23
	P7	2,88	4,91	13,21	36,99	1,40	3,84	29,30	<LD	7,93
C4	M	101,98	53,25	60,17	557,09	17,26	23,46	40,69	<LD	18,20
	SD	209,97	110,47	119,68	1136,1	34,92	47,49	54,97	<LD	25,05
	Mv	575,18	302,65	331,17	3121,4	96,05	120,13	163,83	<LD	74,92
	Mv	2,88	4,91	6,15	36,99	0,77	2,90	9,40	<LD	7,13
	P1	10,57	6,84	36,39	48,20	2,07	8,61	16,23	<LOD	9,10
C4	P2	6,88	4,91	7,56	100,85	1,04	5,96	28,88	<LOD	9,86
	P3	34,48	18,84	30,29	287,68	16,60	9,85	38,17	<LOD	10,59
	P4	60,79	26,37	38,52	442,04	14,88	13,76	36,02	<LOD	14,51
	P5	40,19	13,90	16,37	137,45	6,22	11,66	36,97	<LOD	12,90
	P6	6,25	3,29	7,00	54,00	1,37	1,75	18,75	<LOD	9,50
	P7	10,60	3,66	5,18	53,88	2,52	4,93	25,90	<LOD	9,12
	M	24,25	11,11	20,19	160,58	6,38	8,07	28,70	<LOD	10,80
C4	SD	21,19	8,88	14,57	149,92	6,63	4,14	8,89	<LOD	2,10
	Mv	60,79	26,37	38,52	442,04	16,60	13,76	38,17	<LOD	14,51
	Mv	6,25	3,29	5,18	53,88	1,04	1,75	16,23	<LD	9,12
	*			37,3			35,7	123	18	35,00

NA- não analisado; M- média dos valores, SD- desvio padrão; Mv- maior valor, mv -menor valor; *Valores Máximos Permitidos estabelecidos pelo CONAMA 454/12 (Brasil, 2005).

Apenas os valores para o Cr se encontraram acima do estabelecido pelo CONAMA 344/05, no P3 (C1 e C2), P4 (C4) e P5 (C3).

O que fica evidenciado é que na C3 o P5 se destaca com valores de Cu, Zn e Pb acima dos limites da legislação. Neste ponto todos os valores deram altos para todos os metais, podendo ser com isso ter ocorrido uma contaminação pontual já que neste ponto não existe a proteção da área agrícola com mata ciliar e ainda soma-se a isso o fato da concentração desses elementos no sedimento já que a época de amostragem era um período onde a vazão e profundidade do rio estava menor.

Não foi observado que as condições climáticas dos períodos de coletas, tiveram relação com os resultados encontrados para o sedimento. Não se observou para esta matriz a influência do período seco ou chuvoso na variação dos teores de metais.

Os pontos com maiores concentrações dos metais estudados são sempre os pontos P3 ao P6, as margens do projeto agrícola.

O estabelecimento dos valores orientadores (VRQ) permite o estabelecimento de parâmetros que auxiliem os órgãos regulatórios e ambientais, acompanhar e fiscalizar atividades desenvolvidas em uma região e assim verificar seu impacto. Sem valores de referência há uma dificuldade em determinar se uma determinada atividade antrópica está contribuindo com o aumento dos teores de metais pesados no meio. Já se verificou que valores naturais dos metais são muito variados.

CONCLUSÃO

A atividade agrícola no cerrado pode trazer efeitos indesejáveis a qualidade ambiental, pois causam um incremento da concentração desses metais tóxicos e sua acumulação. Somente com o conhecimento dos níveis de metais em ambientes não antropizados no Tocantins, seus *backgrounds* ambientais naturais, poderá se ter a compreensão das fontes de contaminação desses metais e do entendimento de destino destes nos diferentes compartimentos para se avaliar os riscos associados a exposição dos ecossistemas.

Mesmo sem esta informação, observa-se que os teores de alguns metais como cromo, bário estão altos no solo e sedimento, de acordo com a legislação, e se compararmos com solos de outros estados verificou-se valores elevados de metais no solo da região estudada, e isto pode levar a um desequilíbrio ambiental.

Embora a concentração da maioria dos metais nas matrizes estudadas não se apresente fora dos padrões legais, a preocupação é de que com o avanço da agricultura na região, e o consumo de insumos agrícolas, já que os pontos com maiores concentrações de metais estão as margens do projeto e esses valores tendem a aumentar por bioacumulação ou biomagnificação, nos diversos compartimentos ambientais do Rio Formoso.

Os resultados encontrados neste trabalho ressaltam que é necessário se obter dados da região estudada para que se possa definir valores de orientação de qualidade do solo e sedimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, R. I. S.; TONANI, K. A. A.; NIKAIDO, M.; CARDOSO, O. O.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Avaliação das concentrações de metais pesados em águas superficiais e sedimento do Córrego Monte Alegre e afluentes, Ribeira Preto, SP, Brasil. **Ambi-Água**, Taubaté, v. 5, n. 3, p. 122-132, 2010. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua157>

ANA. Agência NACIONAL DAS Águas. Região Hidrográfica do Tocantins-Araguaia. Available at: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/planejamento/planoderecursos/Tocantins-Araguaia.aspx>>. Access in: August 8. 2018.

BIONDI, C. M. Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco. 2010. 58f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, 2010

BORGHI, E.; LUCHIARI JUNIOR, A.; AVANZI, J. C.; BORTOLON, L.; BORTOLON, E. S. O.; CAMPOS, L. J. M; CORREIA, L. V. T. **Estado da arte da agricultura e pecuária do estado do Tocantins**. Palmas. Embrapa Pesca e Aquicultura, 2015.

BRASIL - Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Resolução N.º 357 de 17 de Novembro de 2005: que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões

BRASIL -CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente –. Resolução N° 460, de 30 de dezembro de 2013 [internet].Altera a Resolução CONAMA N° 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências. Altera a Resolução CONAMA nº 420/2009 (altera o prazo do art. 8º, e acrescenta novo parágrafo). Brasília, DF.

BRASIL -CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente –. Resolução N° 454, de 01 de novembro de 2012 Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional.

BRITO, A. C. C. Teores naturais de metais pesados e contaminação em solos agrícolas na bacia hidrográfica do Rio Uruçuí Preto, mesorregião sudoeste piauiense. Piauí, 2017 Dissertação (Mestrados em solos e nutrição de plantas)- Universidade Federal do Piauí.

CAIRES, S. M. Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade. 2009. 304 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2009

CARMO, C. A.; ABESS, D. M. DE S.; NETO, J. G. M. Metais em águas, sedimento e peixes coletados no estuário de São Vicente- SP, Brasil. **O mundo da saúde**, v. 35 (1), p. 64-70, 2011.

CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. **Comm. Soil Sci. Plant. Anal.**, v. 34, p. 547-557, 2003.

CETESB- Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão; Márcia Janete Coelho Botelho; Maria Inês Zanolli Sato; Marta Condé Lamparelli. - São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

CETESB. . Companhia Ambiental do Estado de São Paulo –Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005 e dá outras providências.

COBA, M. S. M. Diversidade de bactérias cultiváveis no solo do Cerrado Brasileiro. 2012. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola), Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CONAB- Companhia Nacional de Abastecimento -- Décimo primeiro levantamento, agosto 2018. **Acompanhamento. safra brasileira de grãos**, v. 5 Safra 2017/18, n.11, Brasília, p. 1-148, 2018.

CONEMA Secretaria de Estado do ambiente. Conselho Estadual de Meio Ambiente do Rio de Janeiro –. Resolução CONEMA Nº 44 de 14 de dezembro de 2012 [internet]. Dispõe sobre a obrigatoriedade da identificação de eventual contaminação ambiental do solo e das águas subterrâneas por agentes químicos, no processo de licenciamento ambiental estadual

COPAM. Conselho de Proteção Ambiental –Deliberação normativa Nº 3602, 18 de dezembro de 2014 [internet]. Diário oficial do Estado da Paraíba – Nº 15.713. Estabelece os Valores Orientadores de Qualidade do Solo do Estado da Paraíba quanto à presença de Metais Pesados

COSTA, W. P. L. B. da. Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: valores de referência de qualidade e relações geopedológicas. 2013. 121 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.

CPRH -Agência Estadual de Meio Ambiente –. Instrução normativa N° 007/2014, 31 de dezembro de 2014 [internet]. Diário oficial do Estado de Pernambuco – Poder executivo. Estabelece os valores de referência da qualidade do solo (VRQ) do Estado de Pernambuco quanto à presença de substâncias químicas para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por estas substâncias. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=279789>. Acesso em 02 jun 2020.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. **Fertilizantes: uma visão global sintética**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 24, p. 97-138, set. 2006.

DONAGEMA, G. K. **Manual de métodos de análise de solos** / organizadores, Guilherme Kangussú Donagema... [et al.]. — Dados eletrônicos. — Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2011

DUODU, G. O.; GOONETILLEKE, A.; AYOKO, G. A. Potential bioavailability assessment, source apportionment and ecological risk of heavy metals in sediment of Brisbane River, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 117, p.523-531, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.017>

FEPAM -Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler –. Portaria N.º 85/2014 [internet]. Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS.

FERNANDES, A. R.; ALLEONI, L. R. F.; BRAZ, A. M. S. Valores de referência de qualidade de metais pesados dos solos da Amazônia Oriental in XXXIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo- 31 julho a 5 agosto 2011- Uberlândia- MG.

FILIZOLA, E. F.; GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D. Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2016.

ISHERWOOD, K. F. **Mineral Fertilizer use and the environment** – International Fertilizer Industry Association. Revised Edition. Paris. February, 2000.

ISLAM, Md. S.; HOSSAIN, M. B.; MARTIN, A.; SARKER, Md. S. I. Assessmente of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni River estuary, Bangladesh. **Chemosphere**, v. 202, p. 25-32, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.077>

KHAN, M. I.; KHISROON, M.; KHAN, A.; GULFAM, N.; SIRAJ, M.; ZAIDI, F.; AHMADULLAH; ABIDULLAH; FATIMA, S. H., NORREN, S.; HAMIDULLAD; KURNAZ, A.; MUTLU, E.; UNCUMUSA OGLU, A. A. Determination of water quality parameter and heavy metal contente in surface water os Çigden Pond (Kastamonu/ Turkey). **Turkish Journal of Agriculture- Food Scienc and Technology**. v. 4(10), p. 9070913, 2016. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/recursos/Texto_Adicional_ConservacaoID-xNOKMLsupY.pdf Acesso em: 01 abril 2018.

LI, C.; ZHOU, K.; QIN, W.; TIAN, C.; QI, M.; YAN, X.; HAN, W. A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques, **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v.28, n.4, p. 380-394, 2019. <https://10.1080/15320383.2019.1592108>

LIAO, J.; CHEN, J.; RU, X.; CHEN, J.; WU, H. ; WEI, C. Heavy metal in river surface sediments affected with multiple pollution sources, South China: dsitribution, enrichment and source apportionment. **Journal of Geochemical Exploration**, v.176, p. 09-19, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.08.013>

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Química Nova na escola**, v. 33, n. 4, novembro, 2014.

LIU, J. J.; DIAO, Z. H.; XU, X. R.; XIE, Q. Effects of dissolved oxygen, salinity, nitrogen and phosphorus on the release of heavy metals from coastal sediments, **Science of The Total Environment**, v 666, p. 894-901, 2019, <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.288>.

LUPASCU, N; CHIRILA, E.; MUNTEANU, M. Heavy metal contaminants in organic fertilizers. **Ovidius University Annals of Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 232-234, 2009.

MAGALHÃES FILHO, L. N. L. ; FIGUEROA, F. E. V. ; AMBROSIO, L. D. ; REZENDE, C. S. A. ; OLIVEIRA, R. M. DE . Characterization of water users Formoso River's Basin -TO. **Engenharia ambiental (online)** , v. 12, p. 185-199, **2015**.

MALDONADO, A. C. D.; WENDLING, B. Manejo de ecossistemas aquáticos contaminados por metais pesados. **Agropecuária Técnica**, v. 30, n. 01, 2009. <https://doi.org/10.25066/agrotec.v30i1.3237>

MOREIRA, A.; BERNARDI, A. C. C.; RASSINI, J. B.; OLIVEIRA, P. P. A.; SANTOS, P. M.; PRIMAVESI, O. Caracterização dos pecuaristas sobre manejo e utilização de fertilizantes em pastagens.2007. In XXXI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Gramado, RS.

NEGRETE, J. M.; PINEDO-HERNÁNDEZ, J.; DÍEZ, S. Assessment of heavy metal pollution, spatil distribution and origin in agricultural soil along the Sunú River, Basin, Colombia. **Environmental Research**, v. 154, p.380-388, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.01.02>

OLIVEIRA, A.; SILVA, N. determinação da concentração de metais em águas do Córrego Barbado, Cuiabá – MT. **R. gest. sust. ambient.**, Florianópolis, v. 2, n.1, p.47-63 , abr./set. 2013. <http://dx.doi.org/10.19177/rgsa.v2e1201347-63>

OLIVEIRA, M. R. de. Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais. 2007 Tese (Doutorado em Geologia), Instituto de Geociências.- Universidade Federal de Minas Gerais.

PANDEY, L. K.; PARK, J.; SON, D. H.; KIM, W.; ISLAM, M. S.; CHOI, S.; LEE, H.; HAN, T. Assessment of metal contamination in water and sediments from major rivers in South Korea from 2008 to 2015. **Science of the Total Environment**, v.651, 323–333, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.057>

PÉREZ, D.V.; SALDANHA, M.F.C.; MENEGUELLI, N.A.; MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S. Geoquímica de alguns solos brasileiros. Rio de Janeiro, CNPS, 1997. 14p.

QU, I.; HUANG, H.; XIA, F.; LIU, Y.; DAHLGREN, R. A.; ZHANG, M.; MEI, K. Risk analysis of heavy metal concentration in surface water across the rural-urban interface of the Wen-RuiTang River, China. **Environmental Pollution**, v. 237, p. 639-649, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.020>

REKOW, L. Socio-Ecological Implications of Soy in the Brazilian Cerrado," Challenges in Sustainability, **Librello publishing house**, v.7, n. 1, p. 7-29, 2019.

RIBEIRO, E. V.; MAGALHÃES JUNIOR, A. P.; HORN, A. H.; TRINDADE, W. M. Metais pesados e qualidade da água do Rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora - Mg: Índice de contaminação. **Revista Geonomos**. V. 20, n. 1, p.49-63, 2012. <https://doi.org/10.18285/geonomos.v20i1.27>

RODRIGUES, A. S. L.; NALINI JÚNIOR, H. A. Geochemical background values and its implications in environmental studies **R. Esc. Minas**, v.62, n. 2, p. 155-165, 2009.

RODRIGUES, H. V. M. Fósforo e calagem na produtividade e recuperação do capim Marandu. 2010. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal). Universidade Federal do Tocantins- UFT, Gurupi.

SEPLAN- Secretaria do Planejamento e Orçamento – Governo do Estado do Tocantins– Perfil Do Agronegócio Tocantinense-Versão Final (P6), March **2016**.

SILVA, A. J. R. Sensoriamento remoto como subsídio para a gestão agrícola: estudo de caso do Projeto de Irrigação Rio Formoso - Formoso do Araguaia-TO. 2015. 96f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis). Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Goiás, Goiânia, 2015.

SILVA, F. C. S.; ALMEIDA, A. M.; SILVEIRA, P. B.; NASCIMENTO, A. F.; HANZIN, C. A.; VALENTIM, E. Determinação de metais pesados em amostras de água usada para irrigação de hortaliças cultivadas em beira de estrada. **Scientia Plena**, v. 9, n. 8, 2013.

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Heavy Metals Toxicity and the Environment. **EXS**, v.101, p. 133–164., 2012. .
http://dx.doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6

TORREZANI, L. Avaliação da contaminação antrópica por metais no sedimento de fundo da Bacia do Igarapé do Educandos (Manaus/Amazonas) 2016 64 f.: Dissertação Universidade Federal do Amazonas, Manaus /AM.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1994. 14 p.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision1. Washington, DC, 2007. 30 p.

VOIGT, C. L.; SILVA, C. P. da; CAMPOS, S. X. de. Avaliação da bioacumulação de metais em *Cyprinus carpio* pela interação com sedimento e água de reservatório. **Quím. Nova**. São Paulo. v. 39, n. 2, p. 180-188, Feb. 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160014>

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. **SRN Ecology**. vol 2011. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>

ZHANG, X.; ZHONG, T.; LIU, L.; OUYANG, X. Impact of Soil Heavy Metal Pollution on Food Safety in China. **PLoS ONE**, v. 10, n. 8, 2015. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0135182>

CONCLUSÃO

Dos 69 princípios ativos de agrotóxicos pesquisados, 21 foram detectados e/ou quantificados na água do rio Formoso.

Na matriz solo foram encontrados apenas 4 princípios ativos (azoxistrobina, propiconazol, tebuconazol, triciclasol), e nas amostras de sedimento não foram detectadas nenhuma das substâncias pesquisadas, pois todos os resultados encontrados estavam abaixo dos Limites de Quantificação (LOQ) e Limites de Detecção (LOD) do método.

Os quatro compostos detectados no solo, possuem dentre suas propriedades a característica de moderada a alta persistência neste meio.

Quando analisamos os resultados por modelos de potencial de contaminação, percebemos que a maior parte das substâncias encontradas nas amostras, apresentam um alto potencial de contaminação associado ao transporte de sedimento, assim como também, o potencial de transporte dissolvido em água é alto, representando um alto risco de contaminação para águas superficiais.

Embora a maioria dos princípios ativos não tenham sido detectados no período de monitoramento, isso não é indicativo que estas substâncias não estejam contaminando esses compartimentos ambientais do corpo hídrico, podem apenas estarem abaixo do LOQ e LOD do método, que variou de acordo com princípio ativo, época amostrada e tipo de matriz.

Não foi realizado neste estudo, a análise de água subterrânea da região, porém, modelos de predição de contaminação de água subterrâneas na região nos mostram que os compostos encontrados na água do Rio Formoso, podem estar contaminando as águas subterrâneas da região, o que é de extrema preocupação.

A matriz água é sem dúvida a mais contaminada na região estudada. Foi verificado após as análises, que os compostos atrazina e clomazone são os que apresentam maior contaminação nas águas do Rio Formoso, tendo sido encontrados em todos os pontos amostrados e em todas as campanhas, independente do período amostrado ser seco ou chuvoso. Porém, essa contaminação não pode ser atribuída apenas as atividades agrícolas do Projeto Rio Formoso, pois a contaminação por essas substâncias ocorre desde o P1, antes do rio passar as margens do projeto, mais precisamente a 25km, antes mesmo da influência deste, porém aumenta no P4 e P5 do projeto em até cinco vezes.

Outras substâncias também foram detectadas e/ou quantificadas no P1, indicando que a forte característica agrícola das regiões próximas ao projeto, também contribuem com a poluição do Rio Formoso.

A maioria das substâncias foi encontrada nas águas do Rio Formoso apenas entre os pontos P2 a P7, ou seja, um indicativo de que a contaminação por essas substâncias, nesse compartimento ambiental, se dá pelas atividades agrícolas locais.

Fica evidenciado que a C3 realizada no período seco na região foi onde o maior número de substâncias foram encontradas, tanto nas amostras de solo quanto nas amostras de água.

A atrazina também é um princípio ativo que preocupa, pois a contaminação por esta substância é encontrada em todos os pontos e todas as campanhas no Rio Formoso, tendo atingido valores de contaminação na C3 de $0,286 \mu\text{g.L}^{-1}$ (P4) e $0,238 \mu\text{g.L}^{-1}$ (P5).

Apesar das concentrações dos princípios ativos encontrados estarem abaixo dos parâmetros legais, não se deve tratar como natural ou como de baixo risco, as quantidades encontradas neste trabalho. Uma grande parte destas moléculas pode ter sido absorvidas pelos organismos do ecossistema. Além disto, os efeitos de um princípio ativo podem ser potencializados na presença de outros de forma sinérgica.

Após as análises físico químicas da água, verificou-se que a água do Rio Formoso apresentou valores de fósforo total muito elevados, podendo causar no meio estudado o fenômeno de eutrofização. Além disto, o oxigênio dissolvido encontra-se baixo para a manutenção da vida de organismos aeróbios nos ambientes aquáticos.

A concentração de metais como Fe, Cu e Mn, mesmo abaixo dos limites legais, encontram-se muito acima do esperado. Metais pesados podem ser perigosos pois tendem a bioacumulação e/ou biomagnificação ao longo da cadeia alimentar, assim como que no período seco a condutividade do meio aumenta significativamente.

A análise das variáveis monitoradas, utilizando PCA, indicou a formação de quatro grupos distintos de parâmetros distribuídos de acordo com a campanha de coleta e para cada uma delas permitiu a seleção das variáveis mais importantes dentre os parâmetros avaliados, que devem ser monitorados neste rio, facilitando com isso a escolha de parâmetros de monitoramento em cada época de amostragem.

Por esta análise ficou evidenciado a dinâmica do meio é bem distinta no período seco e chuvoso na região, logo, faz-se necessário um monitoramento mais frequente (no mínimo semestralmente), da qualidade da água desse rio para que seja possível se avaliar a real dimensão da contaminação hídrica já que o conhecimento de que as análises físico químicas refletem a qualidade da água apenas no momento da amostragem.

Pelos resultados encontrados neste trabalho, se levassemos em consideração apenas o IQA a qualidade do rio estaria de média a boa, porém, quando avaliamos os índices que

consideram os macroinvertebrados e a possível poluição orgânica como o IBF, essa qualidade cai significativamente.

Entre os organismos que são considerados indicadores de boa qualidade, podemos no geral destacar que as campanhas demonstraram ainda baixa diversidade da ordem Trichoptera, além da ausência de macroinvertebrados que compõem a ordem Plecoptera.

Quanto a abundância e dominância dos macroinvertebrados coletados, os pontos P5 e P6 mais ao final do projeto agrícola, são os que apresentam menor abundância de organismos considerados indicadores de qualidade, indicando que o período de estiagem é o mais crítico para o ecossistema aquático quando levado em consideração estes organismos.

Independente da campanha ou ponto analisado, segundo os índices IBF, todos os resultados apontam para presença de poluição orgânica em algum nível. independente no período seco ou chuvoso a qualidade da água do rio piora à medida que este passa a margem do projeto agrícola, tendo seu pior índice o P5 amostrado.

Não foi observada nenhuma alteração significativa da qualidade ao avaliarmos as diferentes épocas de coletas, porém pode ser observado que já que P1 amostrado no rio, antes deste rio passar as margens do projeto agrícola, é o de melhor qualidade ecológica.

Verificou-se que realmente apenas as análises físico químicas ou índices como o IQA, não são suficientes para indicar um comprometimento da biodiversidade ambiental do meio, a comparação entre os índices mostra que a classificação com base em índices bióticos podem mostrar a longo prazo condição ambiental melhor do que aquelas baseadas em índices físico químicos, podendo-se avaliar melhor a dimensão da contaminação hídrica

As análises de metais tóxicos na água indicaram que todos os valores estavam abaixo dos limites permitidos pela legislação, embora no período seco estes valores fossem maiores. O Ba assim como Al e Fe apresentaram os valores mais altos, porém vale destacar os valores elevados de Ba também no P1, nesta matriz.

Na matriz solo o teor de Ba e Cr estavam acima dos permitidos, assim como os valores de Cr no sedimento.

Sem valores de referência há uma dificuldade em determinar se uma determinada atividade antrópica está contribuindo com o aumento dos teores de metais pesados no meio. Já se verificou que valores naturais dos metais são muito variados, embora nas análises de solo e sedimento tenha sido observado que os pontos as margens do projeto agrícola foram os que apresentaram maiores concentrações de metais, exceto para o Mn que apresentou valores altos também no P1.

Como sugestões para trabalhos futuros, fica a necessidade de se realizar um

levantamento dos princípios ativos utilizados na região, monitoramento de agrotóxicos em água subterrânea, realização de estudos sobre valores de background de metais nos solos do Tocantins e constante monitoramento desses produtos na região.

Fica evidenciado, com os resultados obtidos, que a ameaça à biodiversidade do Cerrado Tocantinense está a cada dia maior, a degradação do bioma cerrado é visível e a expansão populacional e agrícola na região um fato.

Por ser uma região com forte produção agrícola e ainda em expansão, ocorre que o estudo dessas substâncias, seu comportamento nos diferentes compartimentos ambientais e sua toxicidade para humanos e para a biodiversidade da região, são imprescindíveis na gestão dos recursos hídricos e políticas agrícolas.

Faz necessário continuar o monitoramento desta região seja em trabalhos futuros ou por órgãos de fiscalização e controle.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABURJAILE, S. B.; SILVA, M. P.; BATISTA, E. A. F. S.; BARBOSA, L. P. J. L.; BARBOSA, F. H. F. Pesquisa e caracterização da diversidade microbiana do solo na região de São José do Buriti- MG, em decorrência da substituição de cobertura florestal nativa (Cerrado) por plantações de eucalipto. **Ciência Equatorial**, v. 1, n. 2, 2011.

ADAPEC, Agência de Defesa Agropecuária do Estado do Tocantins. **Cadastramento e Inspeção do Comércio de Agrotóxicos, 2008.** Disponível em: <http://adapec.to.gov.br/cadastramento-de-empresas-produtoras-e-produtos-agrotoxicos/>
Acesso em: 06/03/2018.

AGROLINK- **Portal de conteúdo agropecuário, 2018.** Disponível em: www.agrolink.com.br/noticias. Acesso em: 27 de agosto de 2018.

ALMEIDA, M. D.; CAVENDISH, T. A.; BUENO, P. C.; ERVILHA, I. C.; GREGÓRIO, L. S.; KANASHIRO, N. B. O.; ROHLFS, D. B.; CARMO, T. F. M. A flexibilização da legislação brasileira de agrotóxicos e os riscos à saúde humana: análise do Projeto de Lei nº 3.200/2015. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 33, n. 7, p. 1-11, 2017. <http://dx.doi.org/doi:10.1590/0102-311X00181016>

AL-OMARI, A., FARHAN, I., KANDAKJI, T.; JIBRIL, F. Zarqa River pollution: impact on its quality. **Environ Monit Assess**, v. 191, n. 166, p. 1-21, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7283-9>

ALVES, I. C. C.; EL-ROBRINI, M.; SANTOS, M. L. S.; MONTEIRO, S. M.; BARBOSA, L. P. F.; GUIMARÃES, J. T. F. Qualidade das águas superficiais e avaliação do estado trófico do Rio Arari (Ilha de Marajó, norte do Brasil). **Acta Amaz.**, Manaus, v. 42, n. 1, p. 115-124. 2012 <https://doi.org/10.1590/S0044-59672012000100014>

ALVES, R. I. S.; TONANI, K. A. A.; NIKAIDO, M.; CARDOSO, O. O.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Avaliação das concentrações de metais pesados em águas superficiais e sedimento do Córrego Monte Alegre e afluentes, Ribeira Preto, SP, Brasil. **Ambi-Água**, Taubaté, v. 5, n. 3, p. 122-132, 2010. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua157>

AMARAL, A. B., Avaliação de mananciais subterrâneos e superficiais da bacia do Córrego Sossego considerando o uso para abastecimento doméstico e irrigação – contaminação por agrotóxico. 2011. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)- Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

ANDA- Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2018. Disponível em: anda.org.br/index.pht?mpg=03.00.00 Acesso em: 25 de agosto 2018.

ANDRADE, A. S., QUEIROZ, V. T., LIMA, D. T., DRUMOND, L. C. Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em municípios do Alto Paranaíba-Mg. **Química Nova**, v.34, n. 7, Abril, p. 1129-1135, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700005>

ARIAS, A. R. L.; BUSS, D. F.; ALBURQUERQUE, C.; INÁCIO, A. F.; FREIRE, M. M.; EGLER, M.; MUGNAI, R.; BAPTISTA, D. F. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. **Ciênc. saúde coletiva**, v.12, n.1, p.61-72, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-81232007000100011>.

ARIAS, A. R. L.; BUSS, D. F.; ALBURQUERQUE, C.; INÁCIO, A. F.; FREIRE, M. ARIAS-ESTEVEZ, M., LOPEZ-PERIAGO, E., MARTINEZ-CARBALLO, E., SIMAL-GANDARA, J., MEJUTO, J., AND GARCIA-RIO, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 123: p 247–260. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.011>

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. D. F.; CAMARGO, P. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimento do Rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v.30, p.1119-1127, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500013>

BOMBARDI, L. M. **Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia** - São Paulo: FFLCH - USP, 2017

BOMBARDI, L. M. Intoxicação e morte por agrotóxicos no Brasil: a nova versão do capitalismo oligopolizado. Núcleo de Estudos, Pesquisas e Projetos de Reforma Agrária – NERA, **Boletim DATALUTA**. Presidente Prudente, n. 45, set. 2011.

BORGHI, E.; LUCHIARI JUNIOR, A.; AVANZI, J. C.; BORTOLON, L.; BORTOLON, E. S. O.; CAMPOS, L. J. M; CORREIA, L. V. T. **Estado da arte da agricultura e pecuária do estado do Tocantins**. Palmas. Embrapa Pesca e Aquicultura, 2015.

BORTOLETTO, E. C.; SILVA, H. A.; BONIFÁCIO, C. M.; TAVARES, C. R. G. Water quality monitoring of the Pirapó River watershed, Paraná, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v.75, n. 4, Suppl. 2, p. 148-157, 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/1519-6984.00313suppl>

BRASIL – ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária- **Portaria MS Nº 05, de 28-09-2017 - Consolidação Portaria MS Nº 2.914, de 12-12-2011** que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2017.

BRASIL - Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA **Resolução N.º 357 de 17 de novembro de 2005**: que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

BRASIL- **Lei 7.802 de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 1989. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L702.htm. Acesso em: 22 dez. 2017.

BRASIL. Programa Nacional do Meio Ambiente – **PNMA II. Índice e indicadores de qualidade da água: revisão da literatura**. Recife: Ministério do Meio Ambiente, 2001a

Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/indice-agua-volume2.pdf> Acesso em: 28 março 2018.

BRASIL. Programa Nacional do Meio Ambiente – **PNMA II. Índices e indicadores de qualidade da água – seleção preliminar e material de apoio para aplicação**. Recife: Ministério do Meio Ambiente, 2001b. Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/pnma2/qualidade-agua/selecaoIndiceIndicadores.pdf> Acesso em: 28 março 2018.

BRITO, A. C. C. Teores naturais de metais pesados e contaminação em solos agrícolas na bacia hidrográfica do Rio Uruçuí Preto, mesorregião sudoeste piauiense. Piauí, 2017 Dissertação (Mestrados em solos e nutrição de plantas)- Universidade Federal do Piauí.

BRITO, L. **Produção de grãos no Matopiba é promissora para os próximos 10 anos Maranhão Negócios, 2017.** Disponível em: <http://maranhaonegocios.com/uncategorized/producao-de-graos-no-matopiba-e-promissora-para-os-proximos-10-anos/> Acesso em: 27 março 2019.

CABRERA, L.; COSTA, F.P.; PRIMEL, E.G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Química Nova**, vol. 31, No. 8, p.1982-1986, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000800012>.

CALHEIROS, D. F.; PIGNATI, W. A., PINHO, A. P.; SOUZA E LIMA, F. A. N.; SANTOS, J.; PINHO, J. S.; ROSA, E. R., **Relatório Técnico Projeto: Promoção da Agroecologia e Avaliação da Contaminação por Agrotóxicos em Áreas de Proteção Ambiental na Bacia do Alto Paraguai – APA Estadual Nascentes do Rio Paraguai**-Ministério da Educação, Universidade Federal de Mato Grosso -Instituto de Saúde Coletiva/Departamento de Saúde Coletiva Núcleo de Estudos Ambientais e Saúde do Trabalhador, 2018. Disponível em: <http://eoa.org.br/wp-content/uploads/2018/05/988025221b5fb8dd47b50334964de19e.pdf> Acesso em:16 abr. 2019.

CAMPOS, P. L. Índice de qualidade de água com base na normalização dos dados a análise de componentes principais. 2011 89f. Dissertação (Mestrado em recursos hídricos e sistemas agrícolas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras

CARMO, C. A.; ABESS, D. M. DE S.; NETO, J. G. M. Metais em águas, sedimento e peixes coletados no estuário de São Vicente- SP, Brasil. **O mundo da saúde**, v. 35, n. 1, p. 64-70, 2011. <https://doi.org/10.15343/0104-7809.20113516470>.

CARMO, D. A.; CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 133-143, 2013. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1073>.

CARNEIRO, F. F. (Org.) **Dossiê ABRASCO**: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015.

CARVALHO, J. J.; LUZ, J. M. R.; HENRIQUE, J.; SILVA, J. G. D.; FERNANDES, R. B. A.; RIBEIRO, S. S.; SILVA, J. E. C. Biofertilizations of forage with effluents from a cattle slaughterhouse green line: impacts on physical chemical indicators of soil quality and on production biomass. **Journal of Agricultural Science**. V. 10, n. 7, p. 359-382, 2018. <https://doi.org/10.359.10.5539/jas.v10n7p359>.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo- **Qualidade do solo**. Disponível em:<https://cetesb.sp.gov.br/solo/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/> Acessado em 07 de novembro 2018.

COBA, M. S. M. Diversidade de bactérias cultiváveis no solo do Cerrado Brasileiro. 2012. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola), Universidade Federal de Lavras, Lavras.

COHEN, S.Z.; WAUCHOPE, R.D.; KLEIN, A.W.; EADSFORTH, C.V.; GRANEY, R.L. Offsite transport of pesticides in water: mathematical models of pesticide leaching and runoff. **Pure & Applied Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 2109-2148 .1995. <https://doi.org/10.1351/pac199567122109>

CONAB- Companhia Nacional de Abastecimento -- **Décimo primeiro levantamento, agosto 2018. Acompanhamento. safra brasileira de grãos**, v. 5 Safra 2017/18, n.11, Brasília, p. 1-148, 2018.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000700038>

DE GERÓNIMO, E.; APARICIO, V. C., BÁRBARO, S.; PORTOCARRERO, R.; JAIME, S.; COSTA, J. L. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. **Chemosphere**, v.107, p. 423-431, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.039>

DEKNOCK, A.; NIELS, D. T.; HOUBRAKEN, M.; DOMINGUEZ-GRANDA, L.; NOLIVOS, I.; ECHELPOEL, W. V.; FORIO, M. A. E.; SPANOGHE, P.; GOETHALS, P. Distribution of agricultural pesticides in the freshwater environment of the Guayas river basin (Ecuador). **Science of The Total Environment**, v. 646, p. 996-1008, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.185>

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.18, n.12, p.1296–1301, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18n12p1296-1301>

DI LORENZO, T.; CIFONI, M.; FIASCA, B.; DI CIOCCIO, A.; GALASSI, D. M. P. Ecological risk assessment of pesticidemixtures in the alluvial aquifers of central Italy: Toward more realistic scenarios for risk mitigation. *Science of the Total Environment* v. 644 p. 161–172, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.345>

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. **BNDES Setorial, Rio de Janeiro**, n. 24, p. 97-138, set. 2006. Disponível em: <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2657> Acesso em: 02 maio 2019.

DUODU, G. O.; GOONETILLEKE, A.; ATOKO, G. A. Comparison of pollution índices for assessment of heavy metal in Brisbane River Sediment. **Environmetal Pollution**, v. 2019, p. 1077-1091, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.008>

DUODU, G. O.; GOONETILLEKE, A.; AYOKO, G. A. Potential bioavailability assessment, source apportionment and ecological risk of heavy metals in sediment of Brisbane River,

Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 117, p.523-531, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.017>

FARIA, L, J da SILVA. Avaliação de diferentes solventes na extração em fase sólida de pesticidas em água: desenvolvimento e validação de metodologia. Dissertação de mestrado. Instituto de Química. UNICAMP. 2004.

FERNANDES NETO, Maria de Lurdes. **Tese analisa legislação de potabilidade de água e agrotóxicos**. Fundação Oswaldo Cruz, 2010. Entrevista concedida a Informe ENSP. Disponível em < <http://www.ensp.fiocruz.br/portal-ensp/departamentos/detalhes.noticias.php?matid=21537&id=25>> Acesso em 15 dez. 2017.

FERRACINI, V.L.; PESSOA, M.C.Y.P.; SILVA, A.S.; SPADOTTO, C.A. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). Pesticidas: **Revista de Eco toxicologia e Meio Ambiente**, v. 11, p. 1-16, 2011.
<http://dx.doi.org/10.5380/pes.v11i0.3131>

FILHO, A. C.; COSTA, K. **A expansão da soja no Cerrado- Caminhos para a ocupação territorial, uso do solo e produção sustentável**. São Paulo. Agroicone, INPUT., 2016.

FORBES, V. E.; HOMMEN, U.; THORBEEK, P.; HEIMBACH, F.; VAN DEN BRINK, P. J.; WOGRAM, J.; THULKE, H.; GRIMM, V. Ecological Models in Support of Regulatory Risk Assessments of Pesticides: Developing a Strategy for the Future. **Environmental Assessment and Management**, v. 5, n. 1, p. 167–172, 2009. https://doi.org/10.1897/IEAM_2008-029.1

GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. **Quím. Nova**. vol.36, n.3, pp.462-467. 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000300017>

GANEM, R. S.; DRUMMOND, J. A.; ANDRADE FRANCO, J. L. Ocupação humana e impactos ambientais no bioma cerrado: dos bandeirantes à política de biocombustíveis. V Encontro Nacional da ANPPAS, Brasília – DF – Brasil, 2008. Disponível em:

<http://www.anppas.org.br/encontro4/cd/ARQUIVOS/GT5-484-211-20080518092403.pdf>

Acesso: 2 setembro 2018.

GANEM, R. S.; DRUMMOND, J. A.; FRANCO, J. L. A. Conservation polices and control of habitat fragmentation in the Brazilian Cerrado Biome. **Ambient. Soc.** v. 16, n. 3, p. 99-118, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S1414-753X2013000300007>

GOSS, D.W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v. 6, n. 3, p. 701-708.1992. <https://doi.org/10.1017/S0890037X00036083>

GOVERNO DO ESTADO DO TOCANTINS- **Tocantins -O melhor Lugar no Brasil para se investir, 2017**. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-tematicas/infraestrutura-e-logistica/2018/58aro/tocantins-2017.pdf> Acesso: 29 março 2019.

GOVERNO DO ESTADO DO TOCANTINS- **Porta de informação e Serviços**. Disponível em: <<http://portal.to.gov.br/empresario/agricultura/448>>. Acesso em 15 de julho de 2017.

GUSTAFSON, D.I. Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 339-357.1989.

<https://doi.org/10.1002/etc.5620080411>

GUARDA, P. M; GUARDA, E. A.; CAVALCANTE, J. E. Panorama do consumo de agrotóxico e contaminação ambiental: um olhar sobre o cerrado tocantinense. In: SILVA, Clemilson Antônio da; NAOE, Alessandra Maria de Lima; OLIVEIRA, Elisa Maria de, SALES, Paulo Vitor Gomes; PERIM, Michele Cezimbra; GUARDA, Patricia Martins; AGUIAR, Aline Aires. (Org.). **TOPICOS ESPECIAIS EM BIOTECNOLOGIA E BIODIVERSIDADE**. 1ed.CURITIBA: CRV EDITORA, 2018, v. 2, p. 39-56. **ISBN COLEÇÃO** 978-85-444-2150-5 **ISBN VOLUME** 978-85-444-2294-6 **DOI**; 10.24824/978854442294.6

HANSON, N.; STARKY, J. D. Utility of population models to reduce uncertainty and increase value relevance in ecological risk assessments of pesticides: an example based on acute

mortality data for Daphnids. **Integrated Environmental Assessment and Management** .v. 8, n. 2, p. 262-270, 2011. <https://doi.org/10.1002/ieam.272>

HENRIQUE, J.; LUZ, J. M. R.; CARVALHO, J. J.; SILVA, J. G. D.; SILVA, J. E. C.; SANTOS, E. A. Anthropogenic impacts on microbiota and chemical properties of Cerrado soil through soybean cultivation. **Journal of Agricultural Science**. V. 11, n. 1, p. 274-288, 2019. <https://doi.org/10.5539/jas.v11n1p274>

HÜSKES, R.; LEVSEN, K. Pesticides in the rain. **Chemosphere**, v.35, p.3013-3024, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10003-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10003-0)

IBAMA- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística- **Boletim Anual de Produção, Importação, Exportação e Vendas de Agrotóxicos no Brasil, 2013**. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3>. Acesso em: 1 jul. 2017.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística -**Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – LSPA-** Disponível em <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria.html> Acesso em: 10 maio 2020.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e estatística. **Censo Agropecurário 2016**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/painel/historico.php?lang=&codmun=170820&search=tocantins%7cformoso-do-araguaia%7cinfograficos:-historico> Acesso em: 12 jan 2018.

IPNI – Internacional Plant Nutrition Institut, 2018. Disponível em: brasil.ipni.net/. Acesso em: 26 de agosto de 2018.

ISHERWOOD, K. F. **Mineral Fertilizer use and the environment** – International Fertilizer Industry Association. Revised Edition. Paris. February, 2000.

ISLAM, Md. S.; HOSSAIN, M. B.; MARTIN, A.; SARKER, Md. S. I. Assessment of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni River estuary,

Bangladesh. **Chemosphere**, v. 202, p. 25-32, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.077>

KARR, J. R.; DUDLEY, D. R. Ecological Perspective on Water Quality Goals **Environmental Management**, v 5, n. 1, p. 55-68 , 1981. <https://doi.org/10.1007/BF01866609>

KHAN, M. I.; KHISROON, M.; KHAN, A.; GULFAM, N.; SIRAJ, M.; ZAIDI, F.; AHMADULLAH; ABIDULLAH; FATIMA, S. H., NORREN, S.; HAMIDULLAD; KLINK, C. A.; MACHADO, R. B. A conservação do Cerrado brasileiro. **Megadiversidade**, n.1, v. 1, p. 147-155, 2005. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/recursos/Texto_Adicional_ConservacaoID-xNOKMLsupY.pdf Acesso em: 01 abril 2018.

KURNAZ, A.; MUTLU, E.; UNCUMUSA OGLU, A. A. Determination of water quality parameter and heavy metal content in surface water of Çigden Pond (Kastamonu/ Turkey). **Turkish Journal of Agriculture- Food Science and Technology**. v. 4, n. 10, p. 9070913, 2016.

LAABS, V.; AMELING, W.; PINTO, A. A.; WARTZEN, M.; SILVA, C. J.; ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment, rainfall of the northeastern Pantanal Basin, Brazil. **Journal of Environmental Quality**, v.31, p.1636-1648, 2002.
<https://doi.org/10.2134/jeq2002.1636>

LIAO, J.; CHEN, J.; RU, X.; CHEN, J.; WU, H. ; WEI, C. Heavy metal in river surface sediments affected with multiple pollution sources, South China: distribution, enrichment and source apportionment. **Journal of Geochemical Exploration**, v.176, p. 09-19, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.08.013>

LIMA, J. E. F. W. Situação e perspectivas sobre as águas do cerrado. **Cienc. Cult.**, São Paulo, v. 63, n. 3, p. 27-29, 2011. <http://dx.doi.org/10.21800/S0009-67252011000300011>

LIMA, Raquel Aparecida Mendes. **Avaliação da contaminação de *Leptodactylus ocellatus*, ocasionada por agrotóxicos, na sub-bacia do Rio Urubu – TO**. 2010. 178 f. Dissertação

(Mestrado) - Curso de Ciências do Ambiente, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Química Nova na escola**, v. 33, n. 4, novembro, 2014.

LOEWY, R. M.; MONZA, L. B.; KIRS, V. E.; SAVINI, M. E. Pesticide distribution in an agricultural environment in Argentina. **Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes**, v.46, p. 662-70, 2011. <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.592051>

LUPASCU, N; CHIRILA, E.; MUNTEANU, M. Heavy metal contaminants in organic fertilizers. **Ovidius University Annals of Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 232-234, 2009.

MAGALHAES, L. Biomas Brasileiros. Toda Matéria, 2018. Disponível em: https://www.suapesquisa.com/meio_ambiente/mapa_biombras_brasil.htm. Acesso em: 27 março 2019.

MALDONADO, A. C. D.; WENDLING, B. Manejo de ecossistemas aquáticos contaminados por metais pesados. **Agropecuária Técnica**, v. 30, n. 01, 2009. <https://doi.org/10.25066/agrotec.v30i1.3237>

MAPA- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento- **Instrução Normativa SDA nº 27, 05 de junho de 2006**. Disponível em: www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf. Acesso em: 29 de agosto 2018.

MARQUES, M.N. Avaliação do impacto de agrotóxicos em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo: uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MARTINI, L. F. D. et al. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Cienc. Rural**. vol.42, n.10, pp.1715-1721, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782012001000001>

MATTOS, M. L. B.; MATTOS, P. H. C.; Carniello, M. F.; Araujo, E. A. S. O povo indígena Javaé da Ilha do Bananal - TO: uma reflexão sobre o desenvolvimento nessas comunidades. **Revista Cereus**. v. 5., n. 3, p. 101-116, 2013.

MAZIERO, J. S.; ROGERO, S. O.; ALEMANY, A. Ecotoxicological study of silver nanoparticle on *Daphnia similis*. **J Health Sci Inst**. v. 34, n. 3, p. 133-139, 2016.

MELZ, E. M.; TIAGO, P. V. Propriedades físico químicas e microbiológicas do solo de um parque em Tangará da Serra, MT, uma área de transição entre Amazônia e Cerrado. **Acta Amazonica**. v.39, n. 4, p. 829-834, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672009000400011>.

MESQUITA, V. A. Caracterização da diversidade microbiológica de solos do Cerrado de Minas Gerais por eletroforese em gel de gradientes desnaturante (DGGE), 2011. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola), Universidade Federal de Lavras, Lavras.

MILHOME, M. A. L.; SOUSA, D. O. B.; LIMA, F. A. F.; NASCIMENTO, R. F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Eng. Sanit. Ambient**. vol.14, .3, pp.363-372, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522009000300010>

MONTEIRO, G. G. Análise da comunidade de fungos em solos da Amazônia por eletroforese em gel com gradiente desnaturante (DGGE), 2007. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola), Universidade Federal de Lavras, Lavras.

MOREIRA, A.; BERNARDI, A. C. C.; RASSINI, J. B.; OLIVEIRA, P. P. A.; SANTOS, P. M.; PRIMAVESI, O. Caracterização dos pecuaristas sobre manejo e utilização de fertilizantes em pastagens.2007. In XXXI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Gramado, RS.

MPTO- Ministério Público do Tocantins- Fórum Tocantinense de Combate aos Impactos dos agrotóxicos, 2017. Disponível em; <https://www.mpto.mp.br/web/forum-combate-agrotoxicos/>
Acesso em: 27 jan 2018

MWEMA, F.; NIELS, H.; ALICE, S. PestTox: An object oriented model for modeling fate and transport of pesticides in the environment and their effects on population dynamics of non-target organisms. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 166, p. 1-11, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.compag.2019.105022>

NEGRETE, J. M.; PINEDO-HERNÁNDEZ, J.; DÍEZ, S. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soil along the Sunú River, Basin, Colombia. **Environmental Research**, v. 154, p.380-388, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.01.02>

NOOJIPADY, P.; MORTON, C. D., MACEDO, VICTORIA, N. M.; HUANG, C., GIBBS, K. H.; BOLFE, L. E. Forest carbon emissions from cropland expansion in the Brazilian Cerrado biome. **Environmental Research Letters**, n 2, v 12. p 1-11, 2017.
<https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa5986>

OLIVEIRA, A.; SILVA, N. Determinação da concentração de metais em águas do Córrego Barbado, Cuiabá – MT. **R. Gest. Sust. Ambient.**, Florianópolis, v. 2, n.1, p.47-63, abr./set. 2013. <http://dx.doi.org/10.19177/rgsa.v2e1201347-63>

OLIVEIRA, M. R. de. Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais. 2007 Tese (Doutorado em Geologia), Instituto de Geociências.- Universidade Federal de Minas Gerais.

PALMA, P.; KÖCK-SCHULMEYER, M.; ALVARENGA, P.; LEDO, L.; BARBOSA, I. R.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D. Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal). **Science of The Total Environment**, v. 488–489, p. 208-219, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.088>.

PEREIRA, V. J.; CUNHA, J. P. R.; MORAIS, T. P.; RIBEIRO DE OLIVEIRA, J. P.; MORAIS, P. Physical-chemical properties of pesticides: concepts, applications, and interactions with the environment -Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos: conceitos, aplicações e interações com o ambiente. *Bioscience Journal*, v.32, p. 627-641, 2016. <https://doi.org/10.14393/BJ-v32n3a2016-31533>

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. N. S, LARA, S. S.; CORREA, M. L. M., BARBOSA, J. R., LEÃO, L. H. C.; PIGNATTI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. *Ciência & Saúde Coletiva*, n. 22, v. 10, p. 3281-3293. <https://dx.doi.org/10.1590/1413-812320172210.17742017>

PINTO, C.C.; CALAZANS, G.M.; OLIVEIRA, S.C. Assessment of spatial variations in the surface water quality of the Velhas River Basin, Brazil, using multivariate statistical analysis and nonparametric statistics. *Environ Monit Assess.* v.191 n.164. 2019. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7281-y>

POSSAVATZ, J. Pesticide residue in bottom sediment in the Cuiabá River watershed, Mato Grosso, Brazil. *Rev. Ambient. Água*[online]. v.9., n.1, p.83-96., 2014 ISSN 1980-993X. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1263>.

PRIMEL, E.G.; ZANELLA, R.; KURZ, M.H.S.; GONÇALVES, F.F.; MACHADO, S.O.; MARCHEZAN, E. (2005) Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 605-609. n.10, pp.1715-1721, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000400010>

QU, L.; HUANG, H.; XIA, F.; LIU, Y.; DAHLGREN, R. A.; ZHANG, M.; MEI, K. Risk analysis os heavy metal concentration in surface water across the rural- urban interface of the Wen- RuiTang River, China. *Environmental Pollution*, v. 237, p. 639-649, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.020>

QUADROS, P. D. Diversidade e composição de comunidades microbianas de solos construídos e de solos sob diferentes manejos agrícolas, 2013. Tese (Doutorado em ciência do solo) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

QUEIROZ, J. F.; SILVA, M. S. G. M.; STRIXINO, S. T. **Organismos Bentônico: biomonitoramento de qualidade de água**. Jaguariúna. Embrapa Meio Ambiente, 2008.

RABELO, C. G. FERREIRA, M. E., ARAÚJO, J. V. G., STONE, L. F., SILVA, S. C., GOMES, M. P.. Influência do uso do solo na qualidade da água no bioma cerrado: um estudo comparativo entre bacias hidrográficas no Estado de Goiás. **Revista Ambiente & Água, Taubaté**, v. 4, n. 2, p. 172-187, 2009. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua96>

RAMALHO, J. F. G. P.; SOBRINHO, N. M. B. A.; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesq. Agropec. Bras**, Brasília, v. 35, n. 7, p. 1289-1303, jul 2000. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2000000700002>.

RAMBO, M. K. D.; DA SILVA, R. F. L.; DE OLIVEIRA, A. R. Avaliação dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos da água consumida na Universidade Federal do Tocantins-Araguaína. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia**, Brasília, DF, v.13, n.1, p. 44-62. 2016. Disponível em: <<http://ferramentas.unipinhal.edu.br/engenhariaambiental/viewarticle.php?id=1361>>. Acesso em: 30 maio 2020.

RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of aquatic toxicology: methods and application**. Washington, USA: Hemisphere Publishing, 1985. 666p.

REBELO, R.; CALDAS, E. D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. **Quím. Nova**. v.37, n.7, p.1199-1208, 2014. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140165>

REKOW, L. Socio-Ecological Implications of Soy in the Brazilian Cerrado. **Challenges in Sustainability**, v. 7, n. 1, p. 7-29, 2019.

RIBEIRO, D.H.B.; VIEIRA, E. **Avaliação do potencial de impacto dos agrotóxicos no meio ambiente**. 2010. Artigo em Hipertexto. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2010_2/agrotoxicos/index.htm>. Acesso em: 03/03/2018.

RIBEIRO, E. V.; MAGALHÃES JUNIOR, A. P.; HORN, A. H.; TRINDADE, W. M. Metais pesados e qualidade da água do Rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora - Mg: Índice de contaminação. **Revista Geonomos**. V. 20, n. 1, p.49-63, 2012. <https://doi.org/10.18285/geonomos.v20i1.27>

ROCHA, A. F. cadmio, Chumbo, Mercúrio- A problemática destes metais pesados na Saúde Pública?, 2009. Monografia (curso de Ciências da Nutrição), FCNUP- Universidade do Porto, Lisboa.

RODRIGUES, H. V. M. Fósforo e calagem na produtividade e recuperação do capim Marandu. 2010. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal). Universidade Federal do Tocantins- UFT, Gurupi.

SANTOS, J.M.F.; Cenários da tecnologia de aplicação de agrotóxicos na agricultura brasileira. **Biológico**, São Paulo, v.72, Suplemento 2, p.15-108, 2010.

SARAIVA, V. K. Critérios para avaliação da qualidade de sedimentos. Estudo de caso: Sub-Bacia do Ribeirão Espírito Santo, Afluentes do Rio São Francisco. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte.

SCHIESARI, L.; WAICHMAN, A.; BROCK, T.; ADAMS, C.; GRILLITSCH, B. Pesticide use and biodiversity conservation in the Amazonian agricultural frontier. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, B 368: 20120378, p. 01-09, 2013 <https://doi.org/10.1098/rstb.2012.0378>

SEAGRO – Secretaria da Agricultura, Pecuária e Aquicultura – Governo do Estado do Tocantins- 2017- Disponível em: <https://seagro.to.gov.br/economia-e-cotacoes/apresentacao-de-potencial/> Acesso em: 20 de maio 2020.

SEAGRO- Secretaria da Agricultura e pecuária- Governo do Estado do Tocantins, 2018. Disponível em: <http://seagro.to.gov.br/agricultura/> Acesso em: 22 de agosto de 2018.

SEPLAN- Secretaria do Planejamento e Orçamento – Governo do Estado do Tocantins– **Perfil do agronegócio tocantinense**-Versão Final (P6). Março 2016

SEPLAN- Secretaria do Planejamento e Orçamento – Governo do Estado do Tocantins– Perfil Do Agronegócio Tocantinense-Versão Final (P6). Março 2016

SIDRA- Sistema IBGE de Recuperação automática- **Levantamento sistêmico de produção agrícola, 2018**. Disponível em: <http://sifra.ibge.gov.br>. Acesso em: 23 de agosto de 2018.

SILVA, D. B. Qualidade de Água e Sedimento em Reservatório (2016) Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear– Materiais) - Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

SILVA, F. C. S.; ALMEIDA, A. M.; SILVEIRA, P. B.; NASCIMENTO, A. F.; HANZIN, C. A.; VALENTIM, E. Determinação de metais pesados em amostras de água usada para irrigação de hortaliças cultivadas em beira de estrada. **Scientia Plena**, v. 9, n. 8, 2013.

SILVA, M., R. S. S. Diversidade de comunidades bacterianas de solos do Cerrado em resposta a diferentes alterações dos ecossistemas, 2012. Tese (Doutorado em Ecologia). Instituto de Ciências Biológicas, Departamento de Ecologia, Universidade Federal de Brasília, Brasília.

SILVA, V.; MOL, H.G. J.; ZOMER, P.; TIENSTRA, M.; RITSEMA, C. J. GEISSEN, V. Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. **Science of The Total Environment**. v. 653, p.1532-1545, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.441>

SOARES, D. F.; FARIA, A. M.; ROSA, A. H. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Eng. Sanit. Ambient.** [online]. 2017, v.22, n.2, pp.277-284. Epub Oct 27, 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016139118>.

SOARES, E. M., LIMA, S. M., PEDRO, L. P., LUCENA, A. R. F. P., SOUZA, J. F. S. **Plano estadual de vigilância em saúde de populações expostas a agrotóxicos do estado do Tocantins**. Secretaria de Estado da Saúde. Palmas, 2013. Disponível em:

<http://portalarquivos.saude.gov.br/images/pdf/2015/julho/08/PlanoTO.pdf> Acesso em 10/08/2018.

SOUSA, A. C. ; CRUZ, A. D. ; OLIVEIRA, G. J. S ; FELIX, A. M. C. ; NUNES, R. K. F. ; ALVES, G. S. . Análise exploratória da qualidade da água tratada, armazenada em caixas-d'água do bairro do Roger, em João Pessoa-PB. **Principia** (João Pessoa), v. 29, p. 110-118, 2016

SOUZA, L. C. Análise da legislação sobre agrotóxicos no brasil: regulação ou desregulação do controle do uso? **Revista jurídica ESMP-SP**, v.11, p. 41-74, 2017

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Heavy Metals Toxicity and the Environment. **EXS**, v.101, p. 133–164., 2012. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6

TOMITA, R.; BEYRUTH, Z. Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. *O Biológico*. v.64, p. 135-142, 2002

TOOGE, R. Governo libera o registro de 22 agrotóxicos genéricos para uso dos agricultores. 2020. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2020/05/12/governo-libera-o-registro-de-44-agrotoxicos-genericos-e-2-biologicos-ineditos-para-uso-dos-agricultores.ghtml> Acesso em: 26 de maio 2020.

VALLE, L. A. R. Avaliação de elementos trações em fertilizantes e corretivos. 2012. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavras- UFLA), Lavras.

VIEIRA, E. Impacto ambiental em área com aplicação de agrotóxicos no município de Brotas, SP. 2012. Tese (Doutorado em Agronomia)- Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista,– Botucatu

VOIGT, C. L.; SILVA, C. P. da; CAMPOS, S. X. de. Avaliação da bioacumulação de metais em *Cyprinus carpio* pela interação com sedimento e água de reservatório. **Quím. Nova**. São Paulo. v. 39, n. 2, p. 180-188, Feb. 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160014>

VRYZAS, P. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v 4, p 5-9, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.03.001>

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. **SRN Ecology**. vol 2011. | <https://doi.org/10.5402/2011/402647>

ZHANG, M.; LIANG, Y.; SONG, A.; YU, B.; ZENG, X.; CHEN, M.; YIN, H.; ZHANG, X.; SUN, B.; FAN, F. Loss of soil microbial diversity may increase insecticide uptake by crop. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. V. 204, p. 84-91, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.02.010>

ZHANG, X.; ZHONG, T.; LIU, L.; OUYANG, X. Impact of Soil Heavy Metal Pollution on Food Safety in China. **PLoS ONE**, v. 10, n. 8, 2015. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0135182>

ZILLI, J. E.; SMIDERLE, O. J.; NEVES, M. C. P.; RUMJANEK, N. G. População microbiana em solo cultivado com soja e tratado com diferentes herbicidas em áreas de Cerrado no estado de Roraima. **Acta Amazonica**, n. 2, v. 37, p. 201-212, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672007000200005>

APÊNDICE A

Capítulos de livro de revisão bibliográficas publicados.

GUARDA, P. M.; GUARDA, E. A.; CAVALCANTE, J. E. Panorama do consumo de agrotóxico e contaminação ambiental: um olhar sobre o cerrado tocantinense. In: SILVA, Clemilson Antônio da; NAOE, Alessandra Maria de Lima; OLIVEIRA, Elisa Maria de, SALES, Paulo Vitor Gomes; PERIM, Michele Cezimbra; GUARDA, Patricia Martins; AGUIAR, Aline Aires. (Org.). TOPICOS ESPECIAIS EM BIOTECNOLOGIA E BIODIVERSIDADE. 1ed.CURITIBA: CRV EDITORA, 2018, v. 2, p. 39-56. ISBN COLEÇÃO 978-85-444-2150-5 ISBN VOLUME 978-85-444-2294-6 DOI; 10.24824/978854442294.6

GUARDA, P. M.; GUARDA, E. A.; CAVALCANTE, J. E. Comportamento ambiental, potencial de contaminação e toxicidade do 2,4D, atrazina e acefato. Uma ameaça à biodiversidade do cerrado tocantinense. In: SILVA, Clemilson Antonio da;SALES, Victor Hugo Gomes; FERREIRA, Eskalath Morganna Silva; NASCIMENTO, Francisco Nairton do; TEIXEIRA, Paulo Gleber Mendonças; GUARDA, Patrícia Martins; LOPES, Tânia de Azevedo; Aline Aires Aguiar. (Org.). Tópicos Especiais e Biotecnologia e Biodiversidade. 1ed.Curitiba: CVR, 2018, v. 3, p. 35-521. ISBN COLEÇÃO 978-85-444-2150-5 ISBN VOLUME 978-85-444-2850-4 DOI; 10.24824/978854442850.4

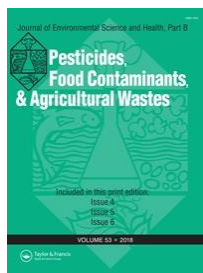
GUARDA, P. M.; GUARDA, E. A.; MENDES, D. B.; CAVALCANTE, J. E. Risco de contaminação por metais pesados nos diferentes compartimentos ambientais e a relação com o uso de fertilizantes na agricultura In: SILVA, Clemilson Antonio da; GUARDA, Patrícia Martins; TEIXEIRA, Paulo Gleber Mendonças; NASCIMENTO, Francisco Nairton do; VIRGÍLIO, Ribeiro Guedes; Souza, Maria Lucimar de Oliveira; Silva, Jéssica Barros (Org). Tópicos Especiais em Biotecnologia e Biodiversidade Volume IV.1 ed. Curitiba: CVR, 2019, v. 4, p. 51-66. ISBN 978-85-444-3689-9 DOI: 10.24824/978854443689.9

GUARDA, P. M.; LUZ, J. M. R.; GUARDA, E. A.; CAVALCANTE, J. E. Agricultura no Cerrado e sua influência sobre a diversidade fúngica do solo In: SILVA, Clemilson Antonio da; GUARDA, Patrícia Martins; TEIXEIRA, Paulo Gleber Mendonças; NASCIMENTO, Francisco Nairton do; VIRGÍLIO, Ribeiro Guedes; Souza, Maria Lucimar de Oliveira; Silva,

Jéssica Barros (Org). Tópicos Especiais em Biotecnologia e Biodiversidade Volume IV.1 ed. Curitiba: CVR, 2019, v. 4, p. 11-30. ISBN 978-85-444-3689-9 DOI: 10.24824/978854443689.9

GUARDA, P. M.; GUARDA, E. A.; CAVALCANTE, J. E. Agricultura no Cerrado Tocantinense e a relação com a qualidade dos recursos hídricos In: SILVA, Clemilson Antônio da; GUARDA, Patrícia Martins; TEIXEIRA, (Org). Biodiversidade e Biotecnologia no Cerrado Tocantinense. Volume 1.1 ed. Curitiba: CVR, 2020, v. 1. ISBN COLEÇÃO 978-85-444-4111-4 ISBN VOLUME 978-85-444-4112-1 DOI 10.24824/978854444112-1

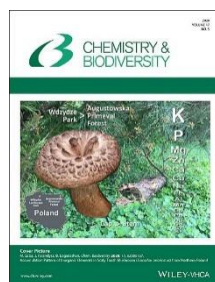
APÊNDICE B



Journal of Environmental Science and Health, Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes

(0360-1234/1532-4109).

Instruções para autores disponível em:
<https://www.tandfonline.com/action/authorSubmission?journalCode=lesb20&page=instructions>



Chem. Biodiversity

Instruções para autores disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/page/journal/16121880/homepage/ForAuthors.html>



Archives of Environmental Contamination and Toxicology

Instruções para autores disponível em:

<https://www.springer.com/journal/244/submission-guidelines>



Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology (0007-4861)

Instruções para autores disponível em:

<https://www.springer.com/journal/128/submission-guidelines>



Environmental Monitoring and Assessment

Instruções para autores disponível em:

<https://www.springer.com/journal/10661/submission-guidelines>

APÊNDICE C

Quadro metodologias para análises e preparação das amostras de água.

Tipo de amostra	Tipo de análise	Parâmetros	Procedimento de amostragem	Metodologia analítica
Água	Físico Química	Turbidez, Temperatura, pH, Condutividade Elétrica, Oxigênio Dissolvido, Potencial Redox, Salinidade, Sólidos Totais dissolvidos	(CETESB, 2011)	Eletrômetro Sonda multi-parâmetros YSI 6920
		Demanda Química de Oxigênio, Dureza (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , total), Alcalinidade (Bicarbonato, Carbonato, Total), Cloretos	(CETESB, 2011)	Titulometria APHA (2005)
		Amônia, Nitrito, Nitrato, Fluoreto, Sulfato, Sulfeto, Clorofila a, Fósforo dissolvido, ortofosfato, fósforo total, cor verdadeira, cor aparente	(CETESB, 2011)	Espectrofotometria (APHA, 2005)
		Demanda Bioquímica de Oxigênio, Nitrogênio	(CETESB, 2011)	Diferenciação (APHA, 2005)
		Nitrogênio Orgânico	(CETESB, 2011)	Kjedal (APHA, 2005)
		Sólidos suspensos (fixos, totais, matéria orgânica)	(CETESB, 2011)	Gravimetria-APHA (2005)
		Sólidos Totais Sedimentáveis	(CETESB, 2011)	(APHA, 2005)
	Agrotóxicos		(FILIZOLA et al, 2006)	UHPLC-MS/MS (DONATO et al, 2015; KEMMERICH, 2017;)
	Metais	Fe, Al, Mn, Cr, Cu, Zn	(CETESB, 2011)	Espectrofotometria (APHA 2005)
		Fe, Cr, Mn, Al, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb	(CETESB, 2011)	MP-AES-(EPA, 2007)
	Microbiológica	Coliformes totais e Escherichia Coli	(CETESB, 2011)	Colilert (APHA, 2005)

APÊNDICE D

Quadro metodologias para análises e preparação das amostras de água.

Solo	Físico Química	Carbono Orgânico Total, Acidez trocável, Ca, Mg, K, Na, Capacidade de Troca catônica efetiva e total, Soma de bases Trocáveis, Índice de saturação de bases por Al	(FILIZOLA et al, 2006)	Titulometria (DONAGEMA et al, 2011)
		P	(FILIZOLA et al, 2006)	Espectrofotometria (DONAGEMA et al, 2011)
		pH (CaCl ₂), Acidez Potencial (H-Al)	(FILIZOLA et al, 2006)	Potenciometria (DONAGEMA et al, 2011)
		Granulometria e textura	(FILIZOLA et al, 2006)	Método pipetagem (DONAGEMA et al, 2011)
	Metais	Fe, Cr, Mn, Al, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb	(EPA 3050B- 1994)	MP-AES-(EPA, 2007)
	Pesticidas		(FILIZOLA et al, 2006)	UHPLC-MS/MS (PRESTES et al, 2015; KEMMERICH, 2017)
Sedimento	Físico Química	Carbono Orgânico Total, Acidez trocável, Ca, Mg, K, Na, Capacidade de Troca catônica efetiva e total, Soma de bases Trocáveis, Índice de saturação de bases por Al	(CETESB, 2011)	Titulometria (DONAGEMA et al, 2011)
		P	(CETESB, 2011)	Espectrofotometria (DONAGEMA et al, 2011)
		pH (CaCl ₂), Acidez Potencial (H-Al)	(CETESB, 2011)	Potenciometria (DONAGEMA et al, 2011)
		Granulometria e textura	(CETESB, 2011)	Método pipetagem (DONAGEMA et al, 2011)
	Metais	Fe, Cr, Mn, Al, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb	(EPA 3050B- 1994)	MP-AES-(EPA, 2007)
	Pesticidas		(FILIZOLA et al, 2006)	UHPLC-MS/MS (KEMMERICH, 2017, PRESTES et al, 2015)
	Biológica	Organismos bentônicos	(CETESB, 2011)	Microscopia ótica (CETESB, 2012)

APENDICE E

fluxograma de coleta, armazenamento, transporte e análise das amostras ambientais

