

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS
HÍDRICOS E SANEAMENTO



HANNA FRANCYELLE BARBOSA COSTA

**PARÂMETROS LIMNOLÓGICOS E DE PESTICIDAS E A
INFLUÊNCIA DAS VAZÕES EM TRÊS REGIÕES DO BAIXO SÃO
FRANCISCO**

Maceió
2023

HANNA FRANCYELLE BARBOSA COSTA

**PARÂMETROS LIMNOLÓGICOS E DE PESTICIDAS E A
INFLUÊNCIA DAS VAZÕES EM TRÊS REGIÕES DO BAIXO SÃO
FRANCISCO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Emerson Carlos
Soares

Coorientador: Dr. Mozart Daltro Bispo

Maceió
2023

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

C837p Costa, Hanna Francielle Barbosa.
Parâmetros limnológicos e de pesticidas e a influência das vazões em três regiões do Baixo São Francisco / Hanna Francielle Barbosa Costa. – 2023.
85 f.: il. color.

Orientador: Emerson Carlos Soares.

Coorientador: Mozart Daltro Bispo.

Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) –
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-
Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 70-82.

Apêndice: f. 84-85.

1. Agrotóxicos – Contaminação da água. 2. Água – Análise. 3. Água –
Toxicidade. I. Título.

CDU: 543.3

*“Dedico essa dissertação de
mestrado ao meu pai, meu
exemplo de homem e de ser
humano, que sempre me apoia
em alçar voos mais altos”.*

AGRADECIMENTOS

Inicio estes agradecimentos com profunda gratidão a Deus e à Nossa Senhora do Perpétuo Socorro, à qual sou devota. A fé nesta jornada de mestrado foi minha fonte de força que me guiou em cada passo para esta realização.

Em primeiro lugar, quero agradecer ao meu pai Francisco, que foi a base sólida sobre a qual construí todo o meu percurso acadêmico. Sua dedicação à educação e seu apoio sempre foram essenciais para as minhas conquistas.

À minha mãe Kátia e irmã Kilvya, expresso minha gratidão. O amor e apoio constante vindo de vocês me mantiveram firme durante essa jornada.

Ao meu namorado Edjan, agradeço por estar ao meu lado com muita compreensão. Sua presença, incentivo e amor me fortaleceram em momentos de pressão e cansaço.

Gostaria de estender meus agradecimentos aos amigos que tornaram não apenas minha jornada acadêmica, mas também minha vida mais leve e tranquila. Mayara, Mariane, Raissa, Hamyne, Lucas e Arthur, vocês me trouxeram a paz nos momentos mais turbulentos da vida e do mestrado. Sem vocês tudo seria mais difícil!

Meus sinceros agradecimentos aos meus estimados orientadores, cuja orientação e conhecimento foram de grande importância para meu crescimento e evolução. Ao orientador Emerson, agradeço por toda paciência e ensinamento durante todo esse período. Ao coorientador Mozart, expresso minha gratidão pela contribuição significativa para o desenvolvimento deste trabalho. Além de agradecer a professora Themis pelo apoio e orientações.

À equipe do laboratório LAQUA, aos colegas de pesquisa e às pessoas que fizeram parte do meu percurso acadêmico, sou grata por ter adquirido e compartilhado conhecimento. A todos vocês, meu mais sincero obrigado por serem parte essencial desta conquista.

RESUMO

O grande avanço da fronteira agrícola com o uso de agroquímicos e o processo de expansão sem planejamento dos municípios, que por vezes não possuem sistemas de tratamento de efluentes, acarretam em problemas de contaminação na água. O lançamento de esgotos sanitários ou industriais constituem a contaminação pontual e a presença de agrotóxicos caracteriza-se pela contaminação difusa no meio aquático. No presente estudo foram realizadas coletas de água no Baixo São Francisco, mais precisamente nos municípios de Piranhas (AL), São Brás (AL) e Penedo (AL). As amostras foram coletadas em três períodos distintos (novembro/2021, março/2022 e julho/2022) com o objetivo de analisar a presença de pesticidas, a qualidade dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos e a influência das vazões praticadas no período. Visando constatar os impactos no ecossistema aquático e seus efeitos na biota, contribuindo com a gestão correta dos recursos hídricos e instruções normativas na área ambiental. Por meio das análises dos parâmetros físico-químicos observou-se elevados níveis de salinidade, condutividade e amônia em períodos de menores vazões. E, altos níveis de sólidos totais dissolvidos e ferro que podem estar associados ao carreamento de partículas de solo desnudos em períodos de vazões elevadas. O oxigênio dissolvido apresentou-se acima do mínimo estabelecido pela legislação Conama 357/2005 em períodos de vazões maiores ($4000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Destacando a influência das vazões do rio São Francisco nestes parâmetros e na dinâmica do rio como um todo. Para o monitoramento dos pesticidas, foi utilizada cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-qMS). Foi detectada a presença de 6 pesticidas, dentre os 20 avaliados, sendo observado a menor frequência de identificação na coleta 2, onde as vazões são maiores, e por conseguinte, dilui os compostos. Dentre os agrotóxicos identificados, o Heptachlorepoxide Isomer B é classificado como extremamente tóxico, o ALPHA-BHC, BETA-BHC, Endosulfan II e Lindano são classificados como altamente tóxicos e o Aldrin como medianamente tóxicos. Devido a capacidade tóxica desses compostos, foi possível observar mediante análise de genotoxicidade em peixes, como os contaminantes podem afetar os organismos aquáticos. Salientando a importância de implementar medidas com o propósito de gerenciar e reduzir os prejuízos genéticos identificados nos peixes, considerando que tais danos estão associados à presença de substâncias contaminantes na água, o que por sua vez podem ter implicações na saúde humana.

Palavras-chave: Fluxo. Agrotóxicos. Toxicidade.

ABSTRACT

The great advance of the agricultural frontier with the use of agrochemicals and the process of expansion without planning of the municipalities, which sometimes do not have effluent treatment systems, lead to problems of contamination in the water. The discharge of sanitary or industrial sewage constitutes punctual contamination and the presence of pesticides is characterized by diffuse contamination in the aquatic environment. In the present study, water samples were collected in the Lower São Francisco, more precisely in the municipalities of Piranhas (AL), São Brás (AL) and Penedo (AL). The samples were collected in three distinct periods (November 2021, March 2022 and July 2022) with the objective of analyzing the presence of pesticides, the quality of the physicochemical and microbiological parameters and the influence of the flows practiced in the period. Aiming to verify the impacts on the aquatic ecosystem and its effects on the biota, contributing to the correct management of water resources and normative instructions in the environmental area. Through the analysis of the physicochemical parameters, high levels of salinity, conductivity and ammonia were observed in periods of lower flows. And, high levels of total dissolved solids and iron that may be associated with the carryover of denuded soil particles in periods of high flows. Dissolved oxygen was above the minimum established by Conama 357/2005 in periods of higher flow rates ($4000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Highlighting the influence of the flows of the São Francisco River on these parameters and on the dynamics of the river as a whole. Gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-qMS) was used to monitor pesticides. The presence of 6 pesticides was detected, among the 20 evaluated, and the lowest frequency of identification was observed in collection 2, where the flow rates are higher, and consequently, dilutes the compounds. Among the pesticides identified, Heptachlorepoide Isomer B is classified as extremely toxic, ALPHA-BHC, BETA-BHC, Endosulfan II and Lindane are classified as highly toxic and Aldrin as moderately toxic. Due to the toxic capacity of these compounds, it was possible to observe through genotoxicity analysis in fish, how contaminants can affect aquatic organisms. Stressing the importance of implementing measures with the purpose of managing and reducing the genetic damage identified in fish, considering that such damage is associated with the presence of contaminants in the water, which in turn may have implications for human health.

Key Words: Flow. Pesticides. Toxic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Área de estudo	25
Figura 02 – Pontos de monitoramento em Piranhas	27
Figura 03 – Pontos de monitoramento em São Brás	28
Figura 04 – Pontos de monitoramento em Penedo	28
Figura 05 – Procedimento experimental.....	30
Figura 06 – Vazões por período de estudo.....	38
Figura 07 – Correlação de Spearman entre as variáveis	40
Figura 08 – Análise dos parâmetros físico-químicos na água	42
Figura 09 – Análise de TDS por coleta e por município	46
Figura 10 – Relação entre oxigênio dissolvido e vazão.....	48
Figura 11 – Análise de ferro por coleta e por município.....	50
Figura 12 – Análise de zinco por coleta e por município.....	52
Figura 13 – Análise de magnésio por coleta e por município.....	53
Figura 14 – Análise de manganês por coleta e por município.....	54
Figura 15 – Análise de DBO por coleta e por município.....	55
Figura 16 – Análise de DQO por coleta e por município.....	56
Figura 17 – Análise de Clorofila a por coleta e por município.....	57
Figura 18 – Frequência de Anormalidades Nucleares Eritrocitárias (ANEs).....	65
Figura 19 – Anormalidades nucleares (ANEs) nos espécimes coletados.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Classificação das águas doces e uso	16
Tabela 02 – Classificação de pesticidas e seu modo de ação	23
Tabela 03 – Períodos de coleta	27
Tabela 04 – NMP para 5 porções de 20 mL	31
Tabela 05 – Metodologias SMEWW.....	31
Tabela 06 – Tempos de retenção e íons majoritários usados no monitoramento.....	33
Tabela 07 – Resultados dos parâmetros microbiológicos obtidos	58
Tabela 08 – Parâmetros analíticos obtidos para o método HS-SPME/GC-qMS.....	60
Tabela 09 – Identificação de pesticidas por cromatografia gasosa.....	60
Tabela 10 – Ocorrência e classificação de pesticidas nos três municípios	64
Tabela 11 – Relação de peixes analisados por municípios na coleta 1	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA – Agência Nacional das Águas

ANEs – Anormalidades Nucleares Eritrocitárias

BHRSF – Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco

CHESF – Companhia Hidrelétrica do São Francisco

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

E. coli – *Escherichia coli*

EPA – Environmental Protection Agency Methodologies

GC-qMS – Cromatografia Gasosa – Espectrometria de massas

HPLC-DAD – Cromatografia Líquida de alta eficiência – Arranjo de díodos

IDH – Índice de Desenvolvimento Humano

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

OD- Oxigênio Dissolvido

OMS- Organização Mundial da Saúde

ORP – Potencial de redução de oxidação

pH- Potencia Hidrogeniônico

SIM – *Select Ion Monitoring*

SPME – *Solid Phase Microextraction*

TDS – Sólidos Totais Dissolvidos

VMP – Volume Máximo Permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS E METAS	14
2.1 Objetivo geral	14
2.2 Objetivos específicos	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Qualidade da água	15
3.1.1 Parâmetros Físico-Químicos	17
3.1.2 Parâmetros Microbiológicos: Coliformes fecais e <i>Escherichia coli</i>	21
3.1.3 Pesticidas	22
3.1.4 Genotoxicidade em peixes	23
4 METODOLOGIA	25
4.1 Descrição da área de estudo	25
4.2 Pontos de monitoramento	26
4.3 Análises	29
4.3.1 Análise de água <i>in loco</i> com sonda multiparamétrica.....	30
4.3.2 Análises laboratoriais de água	30
4.3.3 Análise de frequência de alterações eritrocitárias em peixes	35
4.3.4 Análise de dados de vazão	36
4.3.5 Análise Estatística de dados	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Análises dos parâmetros físico-químicos	40
5.2 Análise de parâmetros microbiológicos	58
5.3 Análise cromatográfica de pesticidas na água	59
5.4 Análise de frequência de Alterações Eritrocitrárias (ANEs)	64
6 CONCLUSÃO	68
7 SUGESTÕES PARA NOVAS PESQUISAS E RECOMENDAÇÕES	69
COLABORAÇÕES E PARCERIAS	70
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICES	84

1 INTRODUÇÃO

As bacias hidrográficas são ecossistemas particularmente sensíveis as atividades humanas. No Brasil, as bacias vêm sofrendo impactos significativos devido à exploração intensiva dos recursos naturais, que envolve as práticas de mineração, desmatamento e descarte inadequado de efluentes. Diversas pesquisas têm documentado a deterioração da qualidade da água como resultado das ações antrópicas no ecossistema aquático (PIROLI, 2022).

A Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco (BHRSF) que cobre aproximadamente 640 mil km² e possui 2800 km de extensão. A área abrange os estados de Goiás, Distrito Federal, Minas Gerais, Bahia, Pernambuco, Sergipe e Alagoas, sendo dividida em quatro regiões: alto, médio, submédio e baixo São Francisco (ANA, 2021).

O baixo Rio São Francisco é de grande relevância para essas regiões do Brasil por sua contribuição na geração de energia elétrica, irrigação, abastecimento de água, agricultura, pesca, turismo e navegação (SOARES et al., 2022). E, caracteriza-se por possuir uma área de 32 mil km², correspondente a 4% do total da bacia hidrográfica (CASTRO & PEREIRA, 2017). Comparativamente, o baixo curso do rio possui dimensões pequenas quando relacionada as demais, entretanto, concentra a maior quantidade de problemas relacionados as mudanças hidrológicas, com danos nas lagoas marginais que são habitats importantes para manutenção da fauna aquática (VASCO et al., 2019).

A expansão e intensificação da agricultura acarretaram em alterações significativas no uso da terra, com o uso massivo de produtos químicos agrícolas visando aumentar o rendimento e as áreas cultiváveis (CASTRO et al., 2020; FAO, 2021). O uso desses agroquímicos tem efeitos nocivos ao meio ambiente, principalmente aos recursos hídricos (SHARMA et al., 2019). Os ecossistemas aquáticos são facilmente prejudicados pela aplicação de pesticidas nessas áreas visto que podem atuar como armazenadores de poluentes ambientais (MORIN-CRINI, 2022). Segundo Carneiro et al. (2021), os defensivos agrícolas podem ser dispersos no meio ambiente por meio de escoamento, lixiviação, água da chuva, irrigação ou

por percolação no solo atingindo o lençol freático. Quanto aos poucos estudos feitos no Brasil, demonstrou-se que os corpos d'água próximos a áreas agrícolas apresentavam altos níveis de contaminação por agroquímicos (BARIZON et al., 2019; MADEIRA et al., 2023).

A qualidade da água dos corpos hídricos pode ser analisada mediante investigações a partir de alterações físicas, químicas e biológicas que se relacionam a atividades antrópicas ou a fenômenos naturais (BRITTO et al., 2018). Quanto a poluição no ambiente aquático, esta pode ser de origem difusa ou pontual, tendo como os principais itens: nutrientes, produtos químicos, metais, patógenos, lixo doméstico, salinização de águas subterrâneas e os sedimentos (GRIZZETTI et al., 2016). No baixo curso do rio, entre as ações que comprometem a qualidade hídrica destacam-se: a ausência de planejamento urbano às margens da calha principal do rio e seus afluentes, supressão de vegetação ciliar, ausência de manejo adequado do solo que provoca o aumento do assoreamento, descarte impróprio de lixo, uso de agroquímicos, lançamento de esgotos sanitários e diminuição do volume de água, proporcionado pela política de vazões empregadas nas hidrelétricas que fazem parte da calha principal do rio com destaque a hidrelétrica de Xingó do estado de Alagoas, com limitações na diluição dos contaminantes (SOARES et al., 2022).

As flutuações no fluxo de água de um corpo hídrico podem afetar de forma significativa a qualidade da água, sendo necessário observar essas variações e relacioná-las com os parâmetros físico-químicos e microbiológicos do ambiente aquático, visando compreender da melhor forma os impactos que essas alterações podem ter sobre o ecossistema (ZHAO et al., 2019; SANTOS et al., 2020).

As vazões do Rio São Francisco são gerenciadas pelas nove usinas hidrelétricas: Sobradinho, Luiz Gonzaga, Apolônio Sales, Paulo Afonso I, II, III, IV, Xingó e Itaparica. No que diz respeito ao Baixo Rio São Francisco, as condições de estiagem que ocorreram durante o período de 2012 a 2018 tiveram um impacto substancial na região. Essas condições adversas provocaram alterações significativas na qualidade da água, modificaram a dinâmica dos ecossistemas locais e afetaram os organismos aquáticos. Ademais, os impactos puderam ser sentidos nas mais variadas áreas da região, tais como na agricultura e pesca (MARENGO et al., 2017; ANA, 2022).

A produção de energia elétrica da região se destaca devido o potencial hídrico da bacia hidrográfica brasileira, por outro lado a construção de represas e usinas alteram drasticamente a hidrodinâmica do rio, provocando profundas mudanças no regime hidrológico com efeitos direto sobre o ecossistema e na ictiofauna (ONS, 2022; MELO et al., 2020).

O baixo curso do rio passou pelas menores vazões da história, de acordo com a Resolução ANA nº 2081/2017, a vazão U.H Xingó foi reduzida consideravelmente de $1300 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (em 2012) para uma média diária de $550 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (em 2017) e instantaneidade até $523 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (em 2018). O resultado destas mudanças refletiu no aumento de processos erosivos, avanços da intrusão salina e redução da qualidade de água (CHESF, 2021; CAVALCANTE et al., 2020; SOARES et al., 2022). Além disso, os efeitos das vazões menores contribuíram com a diminuição da capacidade de depuração dessas águas, aumentando o nível de poluentes sistema hídrico (ZHAO et al., 2019; PALMER et al., 2019).

Assim, diante do cenário de mudanças constantes, causadas pelas alterações de vazões, o intuito do presente trabalho foi analisar os aspectos da qualidade ambiental do ecossistema aquático, por meio da avaliação de parâmetros limnológicos, microbiológicos e nível de pesticidas em três sub-regiões do Baixo São Francisco; correlacionando estes resultados com períodos de afluências da hidrelétrica de Xingó.

2 OBJETIVOS E METAS

2.1 Objetivo geral

Analisar a presença de pesticidas, a qualidade dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos, e a influência das vazões praticadas no período, em três municípios do Baixo São Francisco.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar os parâmetros físico-químicos da água nas regiões estudadas;
- Analisar os pesticidas presentes na água e os efeitos genotóxicos sobre a ictiofauna;
- Quantificar a presença de *Escherichia coli* e coliformes fecais em águas superficiais na área de estudo;
- Análise da influência da variação de vazão nos resultados obtidos no Baixo São Francisco.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Qualidade da água

Fontes antropogênicas como escoamento agrícola, despejo de efluentes industriais e o descarte de forma inadequada de resíduos domésticos caracterizam-se como as principais contribuições de poluição dos corpos hídricos e sua posterior deterioração (BRIFFA, et al., 2020; UDDIN & JEONG, 2021). Os principais agentes da poluição na água são: 1) matéria orgânica biodegradável, advinda de esgotos domésticos, que se decompõe pelas bactérias aeróbias reduzindo o oxigênio dissolvido do corpo hídrico; 2) compostos orgânicos sintéticos que não se biodegradam e geram toxicidade ao meio como metais pesados, agroquímicos e detergentes; 3) microrganismos patogênicos que prejudicam o consumo humano; 4) nutrientes como nitrogênio e fósforo que resultam em proliferação de algas, cianobactérias e outras plantas aquáticas; e 5) sólidos em suspensão que implicará em assoreamento e problemas com a potabilização (LIBÂNIO, 2016; HASAN et al., 2019; RAHMAN et al., 2021).

O rápido progresso da industrialização, a inserção de novas tecnologias, a expansão urbana e os esforços para atender as necessidades da sociedade envolve o consumo de uma grande quantidade de produtos químicos e pesticidas. Estes são utilizados como controle de pragas e redução de danos à agricultura. No geral, essas atividades interferem de forma prejudicial nos corpos hídricos, sendo relevante monitorar os parâmetros limnológicos para constatar a qualidade da água. Tais parâmetros desempenham um papel imprescindível na avaliação da hidroquímica, ecossistema, avaliação de qualidade da água e ecologia (TAHMINA et al., 2018; WHITEHEAD et al., 2018; ISLAM et al., 2019).

A Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), Lei 9433 de 8 de Janeiro de 1997 tem como intuito garantir uma boa qualidade da água em seu Art. 5º definindo os meios legais para gestão de recursos hídricos:

I. Os Planos de Recursos Hídricos;

II. O enquadramento dos corpos de água em classes segundo seus usos preponderantes;

III. A outorga dos direitos de uso de recursos hídricos;

IV. A cobrança pelo uso dos recursos hídricos.

A necessidade de conservação da água está descrita nesta Lei que têm como objetivo assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos. A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) N° 357 de 17 de março de 2005 faz uma classificação das águas segundo a sua utilização e por meio de parâmetros fixos que necessitam ser observados. Na Tabela 1 pode-se observar como se dá essa classificação:

Tabela 1: Classificação das águas doces e uso

Classe	Uso
Especial	Abastecimento para consumo humano com desinfecção; Preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação e de proteção integral; Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
Classe 1	Abastecimento doméstico após tratamento simplificado; Proteção das comunidades aquáticas; Recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho); Irrigação de hortaliças que são consumidas cruas ou de frutas que se desenvolvem rentes ao solo ou que sejam ingeridas cruas sem remoção de películas; Proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
Classe 2	Abastecimento para o consumo humano, após tratamento convencional; Proteção das comunidades aquáticas; Recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho); Irrigação de hortaliças, parques, jardins, campos de esporte e lazer; Aquicultura e atividade de pesca.
Classe 3	Abastecimento doméstico após tratamento convencional ou avançado; Irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; Pesca amadora; Recreação de contato secundário; Dessedentação de animais.
Classe 4	Navegação; Harmonia paisagística

Fonte: Resolução Conama 357, 2005.

Para que se consiga avaliar a qualidade de água, as análises físico-químicas e biológicas normatizadas pela Resolução Conama 357/2005 são imprescindíveis. Os parâmetros são utilizados para fazer a caracterização das águas e analisar se os valores estão dentro dos limites permitidos por normas. Para caracterização física dos corpos hídricos naturais tem-se como parâmetros: cor, turbidez, temperatura, sólidos totais, sabor e odor. Já tratando-se de análise química tem-se: DBO, DQO, Clorofila A, oxigênio dissolvido, amônia, fosfato, nitrito, entre outros (BACCAR et al., 2018; BAKURE et al., 2020).

3.1.1 Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físicos-químicos são determinados por características próprias de cada bacia hidrográfica sendo influenciados por uma gama de fatores distintos, tais

como condições de clima, geologia, relevo, uso e ocupação do solo, bem como os teores de matéria orgânica e inorgânica presentes na água (SPERLING, 2005; SINGH et al., 2022). A seguir serão listados alguns parâmetros relevantes para análise de água:

Potencial Hidrogeniônico:

O potencial hidrogeniônico (pH) refere-se à atividade de íons H_3O^+ ou H^+ nos corpos hídricos e caracteriza as condições do ambiente aquático em ácidas ou alcalinas (BACCAR et al., 2018). Este parâmetro é uma das variáveis mais importantes e influencia na forma como diversas substâncias se solubilizam, na intensidade da cor e na distribuição de inúmeros compostos químicos nas formas livre e ionizada. No entanto, tem-se uma complexidade no momento de interpretar esses dados visto que inúmeros fatores podem alterá-lo como: atividades de algas (fotossíntese e respiração), dissolução de rochas e lançamento de efluentes industriais e domésticos (LIBÂNIO, 2016; SAALIDONG et al., 2022). Segundo a Resolução do Conama 357/2005 e padrões de potabilidade nacional, os valores de pH preconizados para águas doces de Classe 2 deve estar no intervalo entre 6,0 e 9,0.

Oxigênio Dissolvido:

O oxigênio dissolvido (OD) é um dos parâmetros-chave na análise de qualidade do corpo hídrico (MOGHADAM et al., 2021). A concentração desse parâmetro é influenciada por diversos fatores, tais como: pressão atmosférica, temperatura, salinidade e despejo de efluentes na água (PIATKA et al., 2021). E tem como fonte relevante o processo de fotossíntese das algas (CETESB, 2009). Segundo Conama 357/2005, para águas doces classe 2 o OD em qualquer amostra não deve ser inferior a 5 mg L^{-1} e algumas espécies de peixes não suportam concentrações menores que 4 mg L^{-1} (PIVELI & KATO, 2006).

Salinidade:

A salinidade nos corpos hídricos pode ser decorrente de fatores naturais, como intemperismo, deposição atmosférica e intrusão salina como também oriunda de ações antropogênicas à exemplo de alterações do solo e atividades agrícolas

(VENÂNCIO et al., 2019; THORSLUND & VLIET, 2020). Essa variável atua no controle da distribuição da fauna, flora e minerais, sendo oriunda da intrusão da água do mar no corpo d'água, intemperismo das rochas, balanço hídrico de precipitação e evaporação, influência das águas subterrâneas e lançamento de efluentes domésticos e industriais (HARPER et al., 2021). Segundo a Resolução Conama 357/2005 águas consideradas doces devem ter um percentual de salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰.

Sólidos Totais Dissolvidos:

Os sólidos totais dissolvidos (TDS) constituem um parâmetro relevante acerca do ambiente aquático visto que a presença desses sólidos pode ser prejudicial ao corpo hídrico, já que em excesso podem acarretar em salinização do solo, dificultando a absorção de água pelas plantas (CETESB, 2009). O valor máximo permitido de TDS em águas doces de classe 2 é 500 mg L^{-1} (CONAMA 357, 2005).

Condutividade:

Esta variável refere-se à capacidade que a água terá de conduzir corrente elétrica mediante a presença dos íons e tem correlação significativa com aproximadamente dez outros parâmetros tais como: pH, temperatura, dureza, cálcio, alcalinidade, sólidos totais, TDS, demanda química de oxigênio, cloreto e ferro (PATIL et al., 2012). Nas legislações brasileiras vigentes não se tem um valor superior permitido para esse parâmetro. No entanto, as variações de valores na condutividade da água podem não causar problemas imediatos ao ser humano, mas é um indicativo de contaminação do rio por meio de despejos industriais e até mesmo assoreamento das margens. Não se tem limite máximo permitido estabelecido para este parâmetro na Resolução Conama 357/2005, na Portaria nº 2914/2011 e na Portaria nº 888/2021. Segundo Baggio et al., 2016, valores acima de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados.

Turbidez:

Este parâmetro é caracterizado pela presença de sólidos em suspensão no ambiente aquático. Estas partículas deixam a água com aspecto turvo, dificultando a penetração de luz o que, conseqüentemente, interferindo na fotossíntese das algas e plantas aquáticas submersas. A turbidez pode ser oriunda de fatores naturais

(partículas de rocha, algas, entre outros) ou fatores antropogênicos (esgotos domésticos e industriais, por exemplo).

Para águas doces classificadas como classe 2, o valor de turbidez não deve ultrapassar 100 NTU (CONAMA 357,2005).

Amônia:

O íon amônio é oriundo do processo de degradação biológica de matéria orgânica. Quando se apresenta em altas concentrações em águas naturais é um indicativo de contaminação por esgoto bruto, efluentes industriais ou afluxo de fertilizantes (SILVA et al., 2021).

Nitrogênio, Fósforo e Potássio:

A presença desses 3 nutrientes: nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), constituem o que se denomina de NPK, sigla bastante utilizada quando se trata de fertilizantes; visto que esses compostos se apresentam em concentrações elevadas em agrotóxicos. A presença de nitrogênio nos corpos hídricos advém do lançamento de despejos domésticos, industriais, criatórios de animais e de fertilizantes utilizados na agricultura; podendo estar na forma de nitrogênio orgânico (40 %) e amônia (60 %). Já o fósforo é menos abundante que o nitrogênio, presente nas águas na forma de fosfato derivado de ácido fosfórico. Sendo assim, ele caracteriza-se como fator limitante no desenvolvimento de plantas e algas no meio aquático (LIBÂNIO,2016). O potássio, diferentemente de outros íons, não permanece em solução pois se incorpora facilmente as plantas e argilas; sua concentração em águas superficiais variam de 1 mg L⁻¹ a 3 mg L⁻¹ (SANTOS et al., 2019).

Ferro e Manganês:

Os dois metais advêm da dissolução de solo e rochas e quando oxidados formam precipitados que podem ocasionar alterações de sabor, odor e cor. O ferro é comumente encontrado em águas naturais, superficiais e subterrâneas nas formas insolúvel e dissolvida: silicatos, óxidos, sulfatos e sulfitos. O manganês é menos abundante que o ferro e é normalmente encontrado quando está associado a ele (LIBÂNIO, 2016; CORRÊA et al.,2021). A Portaria N° 518/2004 do Ministério da Saúde

e a Organização Mundial da Saúde (OMS) assume uma concentração máxima de ferro total de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$; já para o manganês o valor máximo permitido é de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$.

Zinco:

O elemento zinco, cujo limite máximo permitido em águas de classe 2 para corpos hídricos é estabelecido em $0,18 \text{ mg. L}^{-1}$, pode ser identificado tanto em águas superficiais quanto subterrâneas. Sua presença nessas fontes hídricas pode ser atribuída a diversas origens, incluindo a drenagem de áreas de mineração, a contribuição de resíduos urbanos e a erosão do solo (NOULAS et al., 2018).

Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio:

Os parâmetros Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) constituem importantes indicadores de qualidade de água. O primeiro refere-se ao consumo de oxigênio que as bactérias necessitam para estabilizar a matéria orgânica, sendo a diferença de oxigênio dissolvido em uma amostra em 5 dias a uma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Já a DQO representa toda a matéria orgânica que pode ser degradada por bactérias ou não. E assim, a DBO indica a matéria orgânica que pode ser estabilizada de forma biológica e a DQO refere-se a matéria orgânica que é estabilizada de forma química, e assim tem sempre um valor superior (LIBÂNIO, 2016; OLIVEIRA et al.,2020).

Clorofila-A:

A Clorofila-A é um pigmento que se origina mediante fotossíntese e é presente em todos os organismos que sejam fitoplanctônicos. A fixação de carbono e produção de oxigênio ocorrem devido a fotossíntese; fenômeno este que só é possível mediante a presença de pigmentos de clorofila. Ambientes aquáticos com eutrofização apresentam aumentam do fitoplâncton e conseqüentemente da presença de clorofila-a na água (FILHO et al.,2019; FERREIRA et al.,2022). A Resolução Conama 357/2005 estabelece um valor de até $30 \text{ } \mu\text{g. L}^{-1}$ para águas doces de classe 2.

3.1.2 Parâmetros microbiológicos: Coliformes totais e *Escherichia coli*

A presença de coliformes e *Escherichia coli* na água são indicadores da existência de microrganismos patogênicos e caracterização da água como imprópria para o consumo humano. Esses indicadores microbiológicos estão sendo utilizados gradativamente para analisar a contaminação dos corpos hídricos (VASCONCELLOS et al., 2022). A Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde determina que a água potável deve ser isenta de coliformes; essas bactérias são presentes no trato intestinal dos animais e humanos e posteriormente eliminadas pelas fezes (SILVA et al., 2022).

As bactérias são dos gêneros *Enterobacter*, *Escherichia*, *Klebsiella* e *Citrobacter* e os coliformes fecais são pertencentes ao grupo de coliformes totais; a *Escherichia coli* é considerada a principal dentre as bactérias de origem exclusiva fecal (PUÑO-SARMIENTO et al., 2014). A presença dessas bactérias na água traz uma informação relevante principalmente referente ao despejo de esgotos (PEGATIN, 2022).

3.1.3 Pesticidas

Os pesticidas desempenham um papel crucial no controle de insetos, fungos, ervas daninhas e outras pragas que causam danos as plantações. Portanto, sua aplicação é de grande relevância para garantia de qualidade na agricultura. No entanto, é fundamental destacar que os agrotóxicos e os compostos decorrentes de sua degradação podem ser bastante prejudiciais para o meio ambiente (DERBALAH et al., 2019; GILSON et al., 2020; SAQUIB et al., 2021; HÜESKER & LEPENIES, 2022).

Embora aplicados no solo, os agroquímicos têm a capacidade de serem deslocados a grandes distâncias através de evaporação e precipitação. Como resultado direto desse fenômeno, diversos compostos têm sido identificados em elevadas concentrações nas águas superficiais (SHARMA et al., 2019; SOUZA et al., 2020).

A ausência de regulamentação e padrões adequados para avaliar os impactos a longo prazo de exposição a baixas concentrações desses poluentes é um obstáculo,

em parte devido a ausência de métodos de análise sensíveis o suficiente para as baixas concentrações identificadas no ambiente (MONTAGNER et al., 2017; POMPÊO et al.,2022).

Tais pesticidas se caracterizam segundo as espécies-alvo, sendo divididos em herbicidas, inseticidas, fungicidas, larvicidas e assim por diante (AKASHE et al.,2018; SHARMA et al.,2019).

Na Tabela 2 tem-se a classificação dos pesticidas mais comuns com base nos organismos alvos:

Tabela 2: Classificação de pesticidas e seu modo de ação

Tipos de pesticidas	Pragas	Exemplos
Inseticidas	Empregados para eliminar insetos ou comprometer o seu desenvolvimento e crescimento.	DDT, Endrin e Lindano.
Herbicidas	Utilizados para matar plantas ou inibir o seu desenvolvimento.	2.4 - D, Paraquat e Metribuzin.
Fungicidas	Pesticidas usados para prevenir e erradicar fungos.	Cymoxanil e diclorano.
Larvicidas	Inibir o crescimento de larvas.	Diflubenzurom e Metopreno.

Fonte: AKASHE et al., 2018.

Segundo a Organização Mundial de Saúde – OMS, os pesticidas podem ser divididos em cinco classes: (I) Extremamente tóxico, (II) Altamente tóxico, (III) Medianamente tóxico, (IV) Pouco tóxico e (V) Não apresenta perigo agudo para o ser humano.

Os procedimentos convencionais para a determinação de pesticidas frequentemente empregam abordagens que incluem a utilização da cromatografia acoplada à espectrometria de massas (MS), cromatografia gasosa convencional (GC) ou cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (ALCÁNTARA-DURÁN et al., 2018; SOUSA et al., 2021).

3.1.4 Genotoxicidade em peixes

A análise da qualidade ambiental através de bioindicadores, como os peixes, proporciona respostas mais precisas com relação ao desequilíbrio ambiental, uma vez que um bom indicador deve estar disposto de forma abundante no local, além de que suas características biológicas devem ser bem conhecidas e possuir uma grande sensibilidade a alterações no habitat natural (ASIF et al., 2018; LACERDA et al., 2020).

Pesquisas conduzidas por Salam et al. (2020) demonstram que a diminuição da população de peixes pode ser atribuída, em parte, ao impacto tóxico causado por pesticidas e outras substâncias químicas. E, por ser extremamente sensível, o sistema sanguíneo dos peixes reage prontamente as substâncias tóxicas e outros fatores de origem biótica e abiótica (SHABANOV et al., 2021).

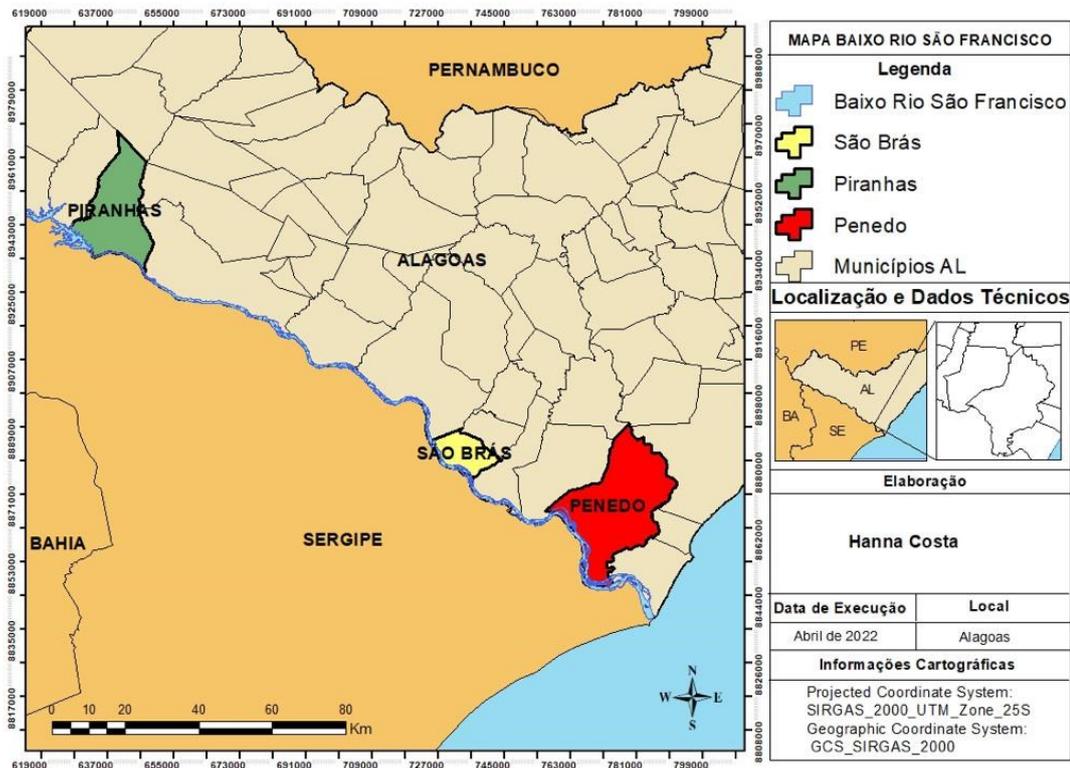
A genotoxicidade pode ser medida pela frequência das Anormalidades Nucleares Eritrocitárias (ANEs) em esfregaços sanguíneos obtidos de peixes. Algumas dessas anormalidades são: micronúcleo, célula binucleada, e células com núcleo *blebbed*, *lobed*, *notched* (CARRASCO et al., 1990; KIRSCHBAUM et al., 2009). O teste de micronúcleo é considerado simples e confiável, fornecendo resultados bastante sensíveis e imediatos dos danos nos genes ocasionados pela presença de agentes contaminantes no meio aquático (POLLO et al., 2015).

4.0 METODOLOGIA

4.1 Descrição da área de estudo

O baixo rio São Francisco é caracterizado por uma interação de fatores que incluem atividades como pesca, geração de energia elétrica, poluição proveniente de esgotos urbanos, assoreamento, uso de agrotóxicos, desmatamento das margens, intrusão da cunha salina e alterações na vazão. Essas atividades desempenham um papel nos âmbitos social, econômico e ambiental na mesorregião, que abrange os estados de Sergipe e Alagoas, ocupando uma área de 25.500 km² e abrangendo aproximadamente 1,5 milhões de habitantes, com 440 mil deles residindo ao longo do rio São Francisco. O baixo curso do rio apresenta indicadores socioeconômicos desafiadores, com um PIB correspondente a apenas 9% do PIB total da bacia do rio e um Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) médio nos municípios, classificados na faixa de médio desenvolvimento (entre 0,600 e 0,699), a exemplo de Penedo em Alagoas (SOARES et al.,2021). A área de estudo do presente trabalho contempla três municípios de Alagoas: Piranhas, São Brás e Penedo conforme demonstrado na Figura 1.

Figura 1: Área de estudo



Fonte: Autora, 2022.

O município de Piranhas se localiza a oeste do estado de Alagoas à 7 km da usina hidrelétrica de Xingó, com uma área de cerca de 404km², uma população estimada de 25.324 habitantes e uma densidade demográfica de 56,47 hab./km². Tendo como municípios limítrofes: Olho d'Água do Casado, Inhapi, Senador Rui Palmeira, São José da Tapera e Pão de Açúcar (Alagoas).

Enquanto o município de São Brás fica numa região mais central do rio São Francisco e tem como municípios limítrofes Porto Real do Colégio, Traipu e Olho D'água Grande. Possui uma área aproximada de 139,94km², cerca de 7 mil habitantes e uma densidade demográfica de 48 hab./km².

Sobre o município de Penedo, ele se localiza na região sul do estado de Alagoas, limita-se ao norte com os municípios de São Sebastião, Teotônio Vilela e Coruripe, ao sul com o rio São Francisco e Piaçabuçu, a leste com Feliz Deserto, Coruripe e Piaçabuçu e a oeste com Igreja Nova. A cidade possui cerca de 64 mil habitantes, uma densidade demográfica de 94,6 hab./km² uma área de 689,269 km².

Os municípios selecionados possuem algumas particularidades: Piranhas - AL representa o ponto mais próximo da Usina Hidrelétrica de Xingó e assim recebe inicialmente todo aporte de nutrientes e compostos liberados pelo barramento, além de possuir áreas de corredeiras com intensa movimentação de fluxo de água em um espaço mais estreito, formando canais profundos. Enquanto São Brás - AL possui característica de menor movimentação, curso d'água mais largo, além de menor concentração populacional e descarte de efluentes domésticos. Por fim, o Município de Penedo - AL, devido sua proximidade com a foz, sofre influência da planície fluvio-marinha, além de possuir maior adensamento populacional. No presente estudo, o rio São Francisco foi categorizado como pertencente à classe 2 segundo a Resolução Conama 357/2005, visto que abastece os municípios que fazem uso apenas do tratamento convencional das águas dos rios.

4.2 Pontos de monitoramento

A amostragem foi realizada trimestralmente nos pontos pré-determinados entre os meses de novembro de 2021 e julho de 2022, contemplando os períodos secos e

chuvosos. A Tabela 3 exibe os períodos de coleta nos quais foram efetuadas as coletas de amostras.

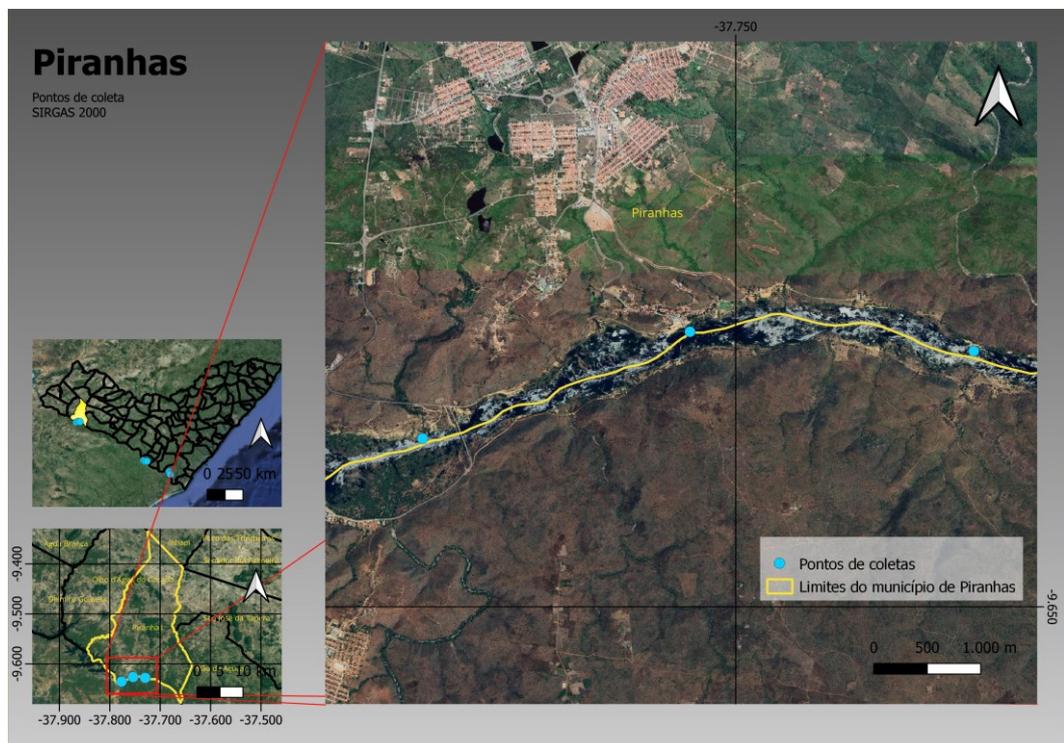
Tabela 3: Períodos de coleta

Coletas	Período de coleta
Coleta 1	Novembro/2021
Coleta 2	Março/2022
Coleta 3	Julho/2022

Fonte: Autora, 2022.

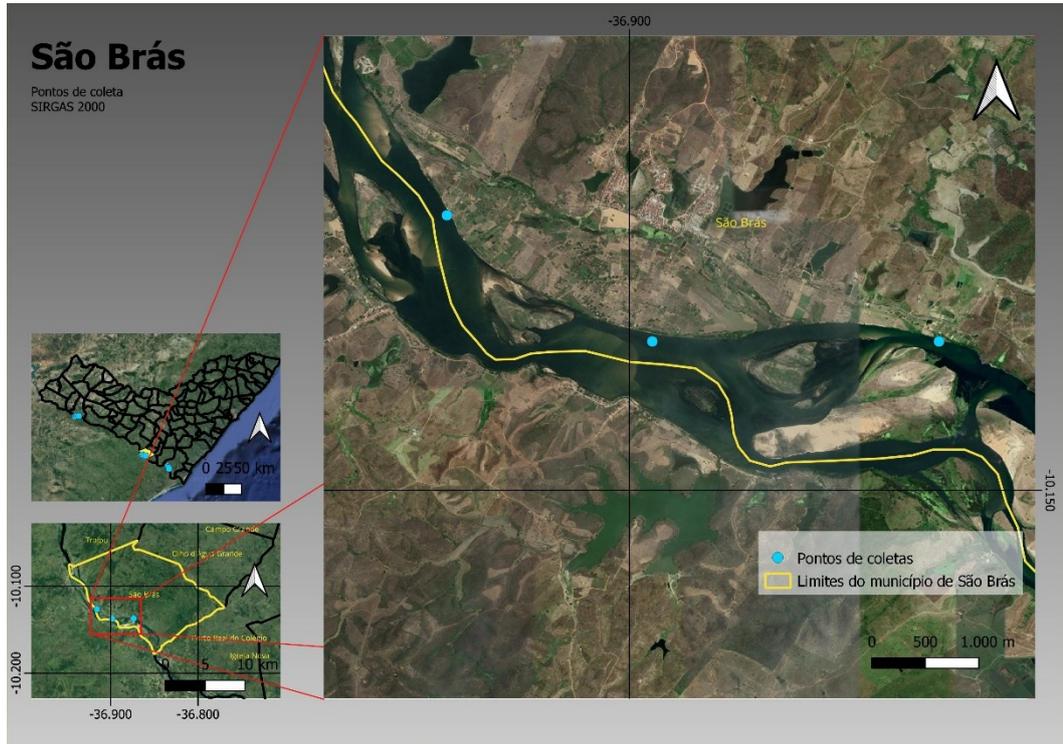
Em cada área coletou-se em três pontos: no município, a jusante e a montante deles. A localização geográfica dos pontos de coletas de água para Piranhas-AL, São Brás-AL e Penedo-AL estão apresentadas nas Figuras 2,3 e 4, respectivamente.

Figura 2: Pontos de monitoramento em Piranhas



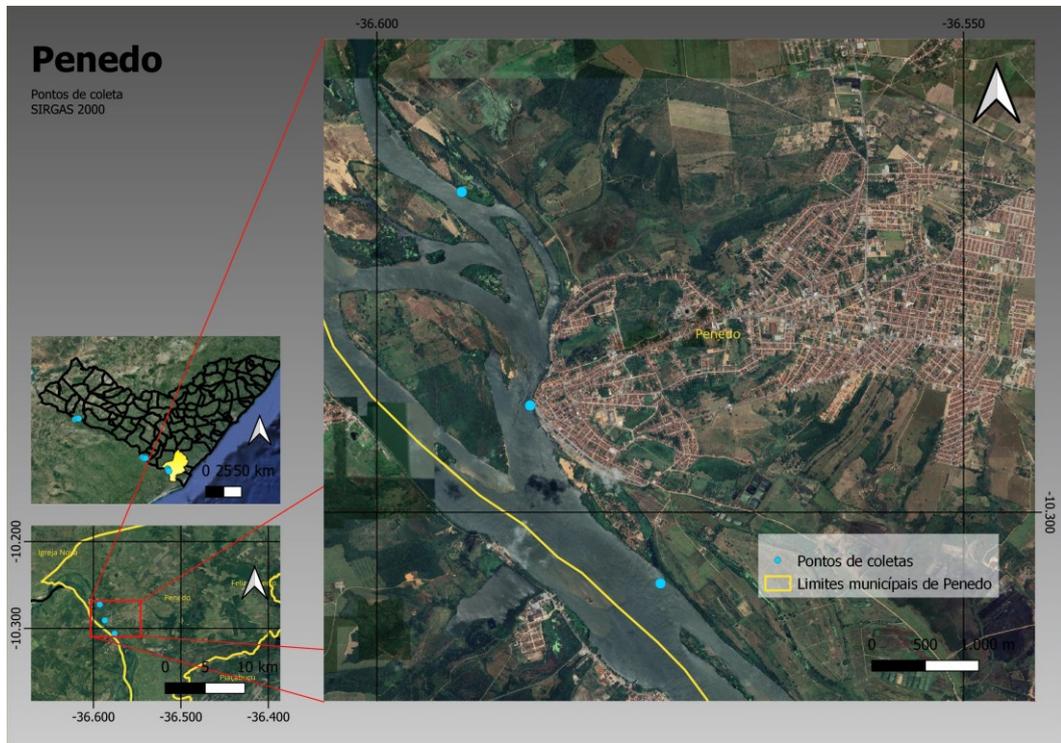
Fonte: Autora, 2023.

Figura 3: Pontos de monitoramento em São Brás



Fonte: Autora, 2023.

Figura 4: Pontos de monitoramento em Penedo



Fonte: Autora, 2023.

Em cada ponto as amostragens foram realizadas em duplicata, uma na superfície e outra no fundo, com o auxílio da garrafa de Van Dorn; totalizando ao longo dos meses, 54 amostras. A água para análise dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos foi coletada usando garrafas graduadas de polietileno estéril de 250 mL. Para análise de DQO e Clorofila-a, a coleta de água foi feita em garrafas de vidro âmbar de 1L, enquanto para análise de DBO utilizaram-se garrafas de polietileno de 500 mL. Para análise de pesticidas, a coleta foi feita por meio de recipientes de vidro. Após a coleta, as amostras foram devidamente acondicionadas em caixas térmicas com gelo a 8,0 ° C e posteriormente encaminhadas ao Laboratório de Aquicultura e Análise de Água da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), para início dos procedimentos analíticos.

Para coleta de sangue e análise de genotoxicidade, foram capturados peixes com auxílio de malhadeiras de 100 m e tarrafas de 6 m, ambas com abertura de malha de 30 a 50 mm entre nós opostos, para a coleta de sangue e exames de genotoxicidade, com intuito de servirem de bioindicadores do impacto ambiental. Os critérios para escolha dos indivíduos foram baseados na pouca capacidade de locomoção, ou seja, animais que não realizam migrações em médias e grandes distâncias e com perfil territorialista.

4.3 Análises

As análises dos parâmetros físico-químicos e de metais na água e genotoxicidade em peixes foram feitas no Laboratório de Aquicultura e Ecologia Aquática (LAQUA), do Centro de Ciências Agrárias; já os ensaios com análises de pesticidas foram avaliados no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), do Centro de Tecnologia e Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais (LPqRN), do Instituto de Química e Biotecnologia. Seguindo a metodologia adequada para cada etapa, de acordo com o modelo exposto no Fluxograma da Figura 5.

Figura 5 :Procedimento experimental



Fonte: Autora, 2022.

E, assim, os resultados encontrados por parâmetro foram comparados com os valores máximos permitidos na Resolução Conama 357/2005.

4.3.1 Análises realizadas in loco com sonda multiparamétrica

As medições de campo foram realizadas mediante Sonda Multiparamétrica HANNA modelo HI9829, com 14 parâmetros de qualidade de água, dentre os quais: pH, condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$), oxigênio dissolvido (mg L^{-1}), temperatura da água ($^{\circ}\text{C}$), salinidade (PSU) e sólidos totais dissolvidos-TDS.

4.3.2 Análises laboratoriais de água

Análise de parâmetros físico-químicos:

Os níveis de amônia, nitrito, potássio, magnésio, ferro, zinco e manganês foram aferidos utilizando reagentes específicos segundo a metodologia para cada parâmetro com auxílio de fotômetro HANNA modelo HI83399 em laboratório. Os resultados obtidos foram comparados com os valores máximos permitidos presentes na Resolução Conama n° 357/2005.

Análise de *Escherichia coli* e coliformes fecais:

A presença de *Escherichia coli* e coliformes totais foi analisada na água pela técnica do substrato enzimático Aquatest *coli* – ONPG MUG fazendo uso da metodologia de Bianchin *et al.* (2012). Este procedimento consistiu em homogeneizar

100 mL de cada amostra coletada com o kit Aquatestes dividindo em 5 tubos estéreis (que não emitam fluorescência) de 20 mL cada. Em seguida foram incubadas em estufa a $35^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ durante 24h. A presença de *Escherichia coli* foi detectada pela fluorescência azul esverdeada quando submetida a uma capela de luz UV com comprimento de onda de 365nm e as amostras positivas de coliformes são detectadas pela presença de cor amarela no meio da cultura. Na Tabela 4 tem-se a relação feita entre a quantidade de tubos e o Número mais provável em 100 mL.

Tabela 4: NMP para 5 porções de 20mL

Tubos positivos	NMP/100mL
0	< 1,1
1	1,1
2	2,6
3	4,6
4	8,0
5	> 8,0

Fonte: Autora, 2021.

Análise de DBO, DQO e Clorofila A:

Para análise desses três parâmetros utilizou-se as metodologias Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW) descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Metodologias SMEWW

Parâmetros	Metodologia
DBO	SMEWW 5210B
DQO	SMEWW 5220D
Clorofila-A	SMEWW 10200H

Fonte: Autora, 2021.

Os resultados obtidos foram comparados com os valores máximo permitidos para águas superficiais de Classe 2 segundo a Resolução Conama nº 357/2005.

Análise de água por Cromatografia Gasosa:

A metodologia para análise faz uso de padrões, processos de pré-tratamento e concentração de analitos para posteriormente detectar a presença de pesticidas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-qMS) (MONTAGNER et al., 2017; PIZZOCHERO et al., 2019).

Para os pesticidas com pontos de ebulição menor ou igual a 270° C foi realizada a microextração em fase sólida por *headspace*, visto que se tratando de matrizes mais complexas, a *headspace* – SPME é a forma preferencial. Segundo as Metodologias da Agência de Proteção Ambiental (EPA) a SPME é o método com o procedimento mais recomendado para o pré-tratamento de poluentes orgânicos. Este método é um dos mais utilizados para extração por ser inovador e mais vantajoso do ponto de vista de eficiência de tempo, redução de reagentes, segurança e maior sensibilidade (NASCIMENTO et al., 2018).

E assim, mediante pipeta volumétrica colocou-se 5 mL da amostra de água em frascos de 15 mL, fechados com válvula “mininert”. A extração foi feita em vial em uma temperatura de 70° C e mantida inicialmente em uma chapa de aquecimento por 60 minutos e após a otimização do método mudou-se para 15 minutos, fazendo uso de fibra Divinilbenzeno / Carboxen / Polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) de espessura de filme de 50/30 µm (Supelco, Bellefonte, PA, EUA), alojado em seu suporte manual (Supelco, Bellefonte, PA, EUA) (PÉREZ – TRUJILLO et al., 2002; BASHEER et al., 2002; AZEVEDO et al., 2004; TAHBOUB et al., 2005; BECEIRO – GONZÁLES et al., 2007; PRATES, 2011).

Foi realizada a cromatografia gasosa no cromatógrafo acoplado a espectrometria, GC-qMS (Shimadzu, GC-MS-QP2010 Plus, Kyoto, Japan). As condições cromatográficas para análise no GC-qMS foram: 1) Modo de injeção sem divisão (*Split*); 2) Temperatura do injetor de 260°; 3) Coluna capilar, DB5-MS, 60m, 0,25mm, 0,25 µm (Jandw Agilent); 5) Temperatura do forno de 75°C, mantida por 5 min e aumentada para 220° C e permanece por 1 minuto e por fim aumenta-se para 300° C até que a corrida acabe em um período de 38 minutos 6) Temperatura de 250° C de linha de transmissão; 7) Faixa de aquisição de 40-500m/z; 8) Gás hélio com pressão constante de 100 kPa.

Foi utilizado o método SIM – *Select Ion Monitoring*, em que se trata de uma aplicação relevante para GC-qMS permitindo o uso do instrumento em sua forma mais sensível para medições quantitativas; focalizando, desse modo, apenas nos íons de maior interesse, deixando o detector mais sensível para estes íons e conseqüentemente gerando uma maior precisão de análise e diminuição de ruídos químicos (WILSON, 2000; HARVEY, 2005; OLIVEIRA, 2021). Para esse método, os padrões dos compostos analisados são inicialmente introduzidos no cromatógrafo para varredura e os picos dos compostos, tempos de retenção e íons característicos podem ser determinados.

O primeiro mix de padrões injetado no cromatógrafo possui 20 padrões de pesticidas organoclorados e é denominado de: EPA CLP Organochlorine Pesticides Mix SS, 1x1mL, Tolueno: Hexano (50-50), 200 ug mL⁻¹. Na Tabela 6 estão dispostos os tempos de retenção e íons majoritários usados no monitoramento de íons selecionados (SIM), que posteriormente foram identificados mediante biblioteca NIST 14 (NIST / EPA / NIH Mass Spectra Library, versão 2.2, EUA).

Tabela 6: Tempos de retenção e íons majoritários usados no monitoramento

Ordem	Tempo de Retenção	Composto	Íons Majoritários
1	20.625	Alpha-BHC	109, 181, 219
2	21.159	Beta-BHC	109, 181, 220
3	21.562	Lindano	109, 181, 221
4	22.246	Delta-BHC	109, 181, 222
5	24.084	Heptachlor	100, 272, 274
6	25.553	Aldrin	66, 91, 263
7	27.041	Heptachlorepoide Isomer B	81, 353
8	28.057	γ-Chlordane	371, 373, 377
9	28.673	α-Chlordane	371, 373, 377
10	28.789	Endosulfan I (alpha)	195, 241, 265, 277
11	29.252	4,4'-DDE	246, 318, 316
12	30.050	Dieldrin	79, 81
13	31.172	Endrin	81, 245, 263, 281
14	31.339	Endosulfan II (Beta Isomer)	195, 339, 237, 267
15	31.581	4,4'-DDD	235
16	32.279	Endrin aldehyde	67, 317
17	33.349	Endosulfan sulfate	237, 272, 277
18	33.483	4,4'-DDT	235, 237
19	36.090	Endrin ketone	67, 317
20	36.234	Methoxychlor	227, 228

Fonte: Autora, 2021.

Para validação do método HS-SPME/GC-MS e quantificação, realizou-se a curva de calibração a partir da aplicação de padrões de concentração conhecida dos pesticidas. A partir desses dados, a curva foi construída relacionando a intensidade do sinal detectado pelo detector com a concentração do composto.

No que se refere a realização das análises qualitativas e quantitativas, elaborou-se uma solução de trabalho incorporado aos padrões. E assim, para análise por HS – SPME/GC-MS no método SIM, foram feitas curvas analíticas abrangendo concentrações que variaram de 10-100 ug L⁻¹.

A linearidade foi obtida pelas curvas de regressão que relacionam o volume do pico com a concentração do padrão adicionado e expressa pelo coeficiente de determinação linear (R²). Sobre os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados com base no desvio padrão da intersecção da curva analítica (s) e da inclinação da reta (S), expressos nas equações 1 e 2 abaixo:

$$LD = 3,0 \frac{s}{S} \quad (1)$$

$$LQ = 10 \frac{s}{S} \quad (2)$$

O limite de detecção consiste na menor concentração do analito que pode ser detectada, mas que não necessariamente quantificada. No entanto, o limite de quantificação refere-se as menores concentrações do analito, que pode ser quantificada na amostra, com a exatidão e precisão.

As análises foram conduzidas em triplicata utilizando a abordagem do método SIM, na qual tanto os íons majoritários quanto os secundários foram empregados. Durante a avaliação das amostras, não foram observados picos que pudessem interferir nos resultados, demonstrando assim a seletividade alcançada pelo método desenvolvido.

4.3.3 Análise de frequência de alterações eritrocitárias em peixes

A seleção das espécies para análise foi condicionada à variabilidade sazonal da disponibilidade de peixes no corpo hídrico. Os peixes foram analisados como bioindicadores do ambiente por meio da avaliação da genotoxicidade do teste de micronúcleo e análise de citotoxicidade através das anomalias nucleares, onde foram contadas células binucleadas e células com núcleos *blebbed*, *notched*, *lobeled* e vacuolizados (CARRASCO et al., 1990). O procedimento foi realizado seguindo o protocolo de Carrasco et al. (1990), que tem as seguintes etapas:

- Coleta de sangue: as amostras de sangue foram obtidas utilizando uma seringa estéril contendo EDTA 10%;
- Preparo do esfregaço sanguíneo: as lâminas de vidro devidamente limpas foram rotuladas e em seguida, 10 µL da solução sangue com EDTA 10% foi espalhada em triplicata de forma cuidadosa para formar um esfregaço uniforme em toda a extensão da lâmina;
- Secagem das lâminas: as lâminas foram deixadas secar completamente em temperatura ambiente. O tempo de secagem variou entre 30 minutos a algumas horas;
- Fixação: Após a secagem, as lâminas foram fixadas em etanol absoluto por imersão, garantindo que todo o esfregaço fosse coberto pelo líquido por 30 minutos;
- Coloração com Giemsa 10%: As lâminas foram imersas na solução de Giemsa a 10% por 40 minutos.

Após coradas as lâminas passaram por um enxágue com água destilada e mais uma etapa de secagem. Foram contabilizados 1500 eritrócitos por lâmina, e de cada peixe foram preparadas três lâminas, totalizando 4500 eritrócitos por indivíduo. As anormalidades foram identificadas e contabilizadas usando microscópio ótico (100X).

4.3.4 Análise de dados de vazão

Os parâmetros analisados foram correlacionados com as vazões do rio durante o período de coleta, pois é amplamente reconhecido que o fluxo nos corpos hídricos exerce uma influência significativa nos resultados acerca da qualidade da água. A variação na vazão do rio reflete em mudanças nas condições hidrológicas e pode afetar a disponibilidade de nutrientes, a concentração de poluentes e outros fatores que afetam diretamente as características do ecossistema aquático. Na primeira coleta, realizada em novembro de 2021, a vazão média do rio foi registrada em 1400 m³. s⁻¹.

Já na segunda coleta, conduzida em março de 2022, os valores médios de vazão aumentaram significativamente, atingindo cerca de 4000 m³. s⁻¹. Esse aumento pode ser atribuído à ocorrência do fenômeno climático conhecido como La Niña. No caso específico do presente estudo, esse fenômeno resultou em aumento acentuado da vazão do rio, com valores de vazão que não eram observados desde o ano de 2009.

Na última coleta, realizada em julho de 2022, as vazões encontravam-se com um valor médio de 1150 m³. s⁻¹. Esse valor indica uma redução em relação às coletas anteriores.

4.3.5 Análise Estatística de Dados

No presente trabalho, a análise estatística foi realizada utilizando o pacote estatístico computacional Minitab versão 14.1. Inicialmente, foi realizada uma análise descritiva dos dados, calculando-se médias, desvios padrão e outras medidas estatísticas relevantes para cada parâmetro analisado. Em seguida, foi aplicada uma análise de variância (ANOVA) para identificar possíveis diferenças significativas entre os pontos de coleta em relação aos parâmetros analisados com um nível de significância adotado de $p < 0,05$.

Para investigar quais pontos apresentavam maiores níveis de poluição, utilizou-se o teste de Tukey ($p=0,05$). Esse teste permitiu realizar comparações entre as

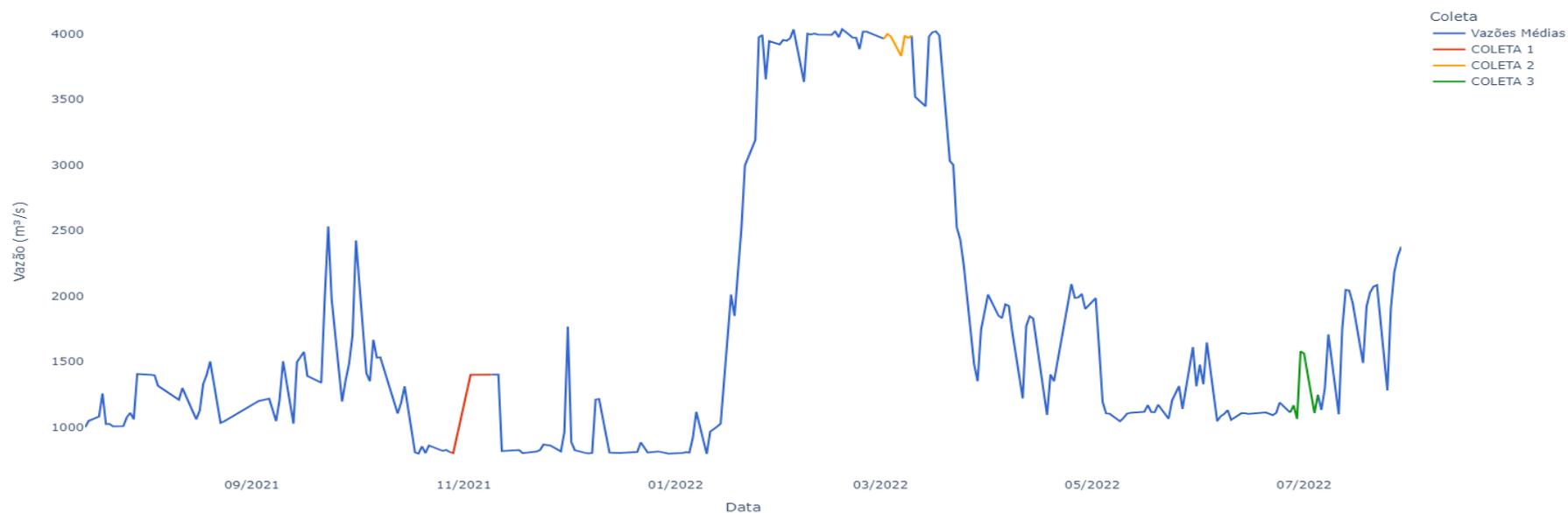
médias obtidas para cada parâmetro, identificando diferenças significativas entre os pontos de coleta. Com base nesses resultados, foi possível averiguar quais pontos apresentavam valores acima dos limites estabelecidos pela legislação ambiental, indicando potenciais áreas de maior contaminação.

Além disso, realizou-se a análise estatística de correlação de Spearman como uma abordagem metodológica para investigar as relações entre as variáveis de qualidade da água. Essa técnica não paramétrica permite a avaliação da associação entre parâmetros, podendo se constatar se existe uma correlação, positiva ou negativa.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O histórico de vazões no Baixo Rio São Francisco está disposto na Figura 6, em que estão destacadas as vazões por período de coleta do presente estudo. Esses dados foram obtidos a partir dos relatórios da ANA – Agência Nacional das Águas que compilam informações sobre a duração de cheias, o número de eventos de alta e baixa magnitude e a sazonalidade das enchentes ao longo do tempo.

Figura 6: Vazões por período de estudo



Fonte: Autora, 2022.

As constantes regulações de vazões defluentes do reservatório de Xingó no Baixo Curso do Rio São Francisco afetam diretamente as variáveis ecossistêmicas. A defluência no baixo Rio São Francisco apresentou média histórica de $800 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ em 2021, com máximas e mínimas de $4000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e $800 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Observe o pico de vazão de $1400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ em setembro garantindo constância hídrica e condições ambientais propícias no bimestre que antecedeu a coleta amostral. Já o ano de 2022 foi marcado por grandes oscilações no regime de vazões, picos de vazões de $4000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e $2100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, que ocorreram em fevereiro e julho de 2022, sendo a vazão mínima registrada em outubro, $900 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, mês que antecede o período de defeso das espécies de peixes no baixo Rio São Francisco.

5.1 Análise dos parâmetros físico-químicos

A correlação de Spearman, demonstrada na Figura 7, foi essencial para examinar as associações entre as amostras de água.

Figura 7: Correlação de Spearman entre as variáveis

	Vazão (m³/s)	O.D (mg/L)	pH	Salinidade (PSU)	TDS	Turbidez (NTU)	Amônia (mg/L)	Nitrito (mg/L)	Potássio (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Magnésio (mg/L)	Ferro (mg/L)	Zinco (mg/L)	Manganês (mg/L)	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	Clorofila (µg/L)	Coliformes fecais	E. coli	
E. coli	0.01	0.04	0.06	-0.03	-0.01	0.14	0.08	0.17	-0.09	-0.2	0.2	-0.43	0.3	-0.16	-0.07	-0.02	0.21	-0.21	-0.19	1.0
Coliformes fecais	0.16	-0.34	-0.03	0.05	-0.26	-0.07	-0.38	-0.2	-0.16	0.14	0.07	0.13	0.11	0.31	0.24	0.04	-0.14	-0.02	1.0	-0.19
Clorofila (µg/L)	0.12	0.39	0.41	0.04	0.55	0.19	0.29	0.18	0.2	-0.23	0.24	-0.06	-0.3	-0.37	0.05	0.26	0.08	1.0	-0.02	-0.21
DQO (mg/L)	-0.16	0.71	0.15	-0.29	0.56	0.86	0.58	0.4	-0.1	-0.13	-0.15	-0.06	-0.09	-0.17	-0.17	0.68	1.0	0.08	-0.14	0.21
DBO (mg/L)	0.25	0.52	0.47	-0.12	0.45	0.72	0.38	0.5	-0.06	-0.08	0.07	-0.24	-0.21	-0.4	0.2	1.0	0.68	0.26	0.04	-0.02
Manganês (mg/L)	0.79	-0.27	0.53	0.13	-0.29	-0.18	-0.29	-0.06	0.08	-0.01	0.06	-0.37	-0.21	-0.37	1.0	0.2	-0.17	0.05	0.24	-0.07
Zinco (mg/L)	-0.54	-0.27	-0.71	-0.07	-0.28	-0.18	-0.19	-0.4	-0.35	0.18	-0.38	0.45	0.4	1.0	-0.37	-0.4	-0.17	-0.37	0.31	-0.16
Ferro (mg/L)	-0.25	-0.12	-0.5	-0.17	-0.13	-0.08	-0.17	-0.21	-0.1	-0.07	-0.13	-0.43	1.0	0.4	-0.21	-0.21	-0.09	-0.3	0.11	0.3
Magnésio (mg/L)	-0.54	-0.04	-0.36	-0.03	-0.02	-0.05	0.1	-0.16	-0.1	0.24	-0.17	1.0	-0.43	0.45	-0.37	-0.24	-0.06	-0.06	0.13	-0.43
Sulfato (mg/L)	0.21	0.1	0.31	0.04	0.21	0.0	-0.07	0.02	0.19	0.02	1.0	-0.17	-0.13	-0.38	0.06	0.07	-0.15	0.24	0.07	0.2
Potássio (mg/L)	-0.05	-0.22	-0.14	-0.11	-0.23	-0.15	-0.13	-0.16	-0.04	1.0	0.02	0.24	-0.07	0.18	-0.01	-0.08	-0.13	-0.23	0.14	-0.2
Nitrito (mg/L)	0.13	0.16	0.06	-0.11	0.19	-0.01	0.11	-0.09	1.0	-0.04	0.19	-0.1	-0.1	-0.35	0.08	-0.06	-0.1	0.2	-0.16	-0.09
Amônia (mg/L)	0.07	0.35	0.34	0.15	0.33	0.4	0.41	1.0	-0.09	-0.16	0.02	-0.16	-0.21	-0.4	-0.06	0.5	0.4	0.18	-0.2	0.17
Turbidez (NTU)	-0.33	0.77	0.19	-0.36	0.69	0.67	1.0	0.41	0.11	-0.13	-0.07	0.1	-0.17	-0.19	-0.29	0.38	0.58	0.29	-0.38	0.08
TDS	-0.17	0.7	0.21	-0.28	0.56	1.0	0.67	0.4	-0.01	-0.15	0.0	-0.05	-0.08	-0.18	-0.18	0.72	0.86	0.19	-0.07	0.14
Salinidade (PSU)	-0.28	0.93	0.2	-0.26	1.0	0.56	0.69	0.33	0.19	-0.23	0.21	-0.02	-0.13	-0.28	-0.29	0.45	0.56	0.55	-0.26	-0.01
pH	0.18	-0.31	0.04	1.0	-0.26	-0.28	-0.36	0.15	-0.11	-0.11	0.04	-0.03	-0.17	-0.07	0.13	-0.12	-0.29	0.04	0.05	-0.03
O.D (mg/L)	0.74	0.19	1.0	0.04	0.2	0.21	0.19	0.34	0.06	-0.14	0.31	-0.36	-0.5	-0.71	0.53	0.47	0.15	0.41	-0.03	0.06
Conductividade (µs/cm)	-0.26	1.0	0.19	-0.31	0.93	0.7	0.77	0.35	0.16	-0.22	0.1	-0.04	-0.12	-0.27	-0.27	0.52	0.71	0.39	-0.34	0.04
Vazão (m³/s)	1.0	-0.26	0.74	0.18	-0.28	-0.17	-0.33	0.07	0.13	-0.05	0.21	-0.54	-0.25	-0.54	0.79	0.25	-0.16	0.12	0.16	0.01

Fonte: Autora, 2022

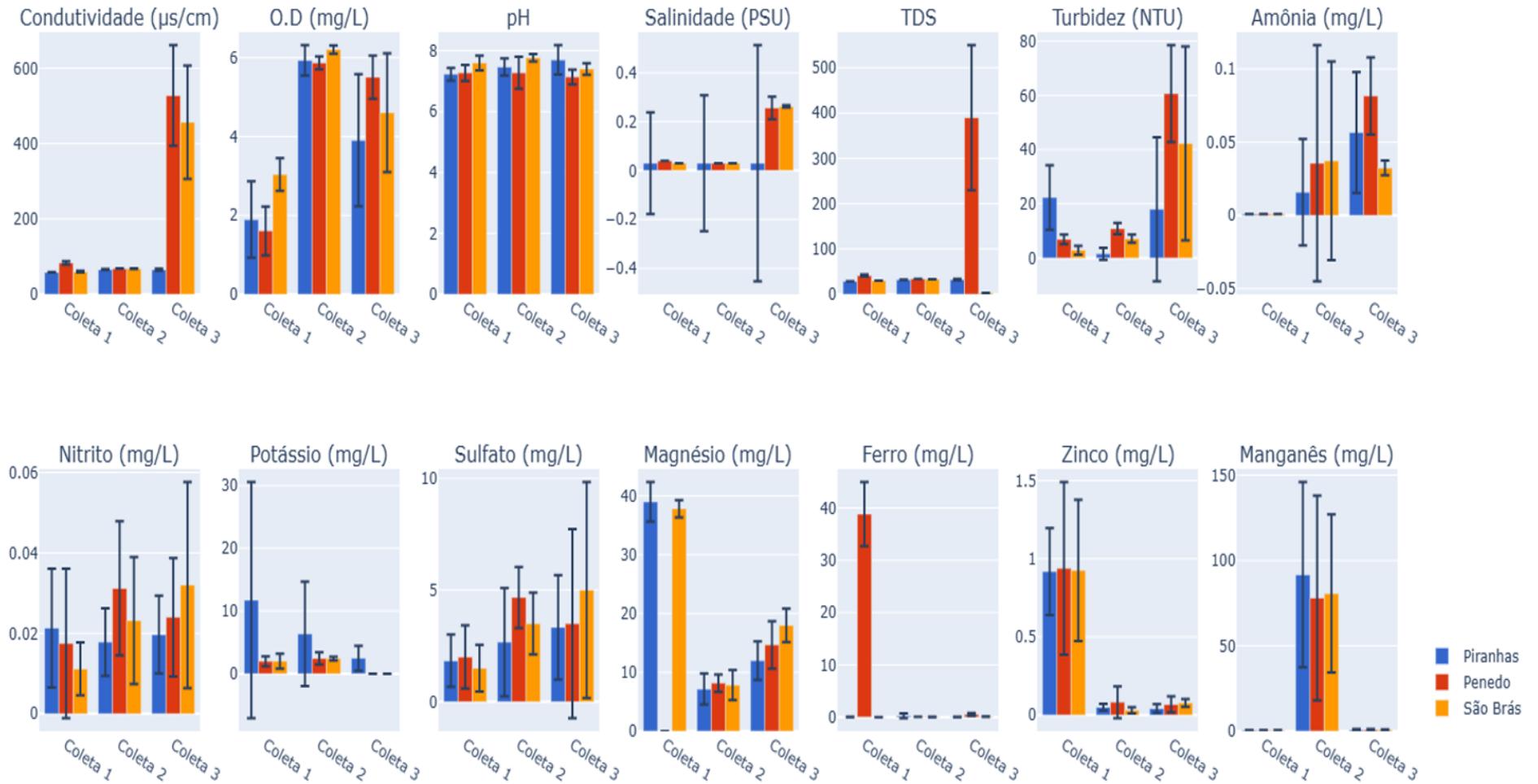
Apartir da correlação de Spearman, constatou-se a presença de correlações negativas entre algumas variáveis de qualidade da água, o que indica que o aumento de um parâmetro tende a estar associado com a diminuição de outro. Por outro lado, também foram identificadas correlações positivas, indicando que o aumento de uma variável está relacionado com o aumento de outra

Destacou-se a forte relação entre condutividade e salinidade ($r=0,93$), salinidade e turbidez ($r=0,69$), oxigênio dissolvido e vazão ($r=0,74$), manganês e vazão ($r=0,79$), TDS e turbidez ($r = 0,67$). Além disso, constatou-se grandes correlações positivas entre a TDS-DBO ($r=0,72$) e TDS-DQO ($r=0,86$).

No contexto das correlações negativas, com foco na variável vazão, é possível notar que ocorrem associações negativas com outras variáveis, como zinco ($r=-0,54$), magnésio ($r=-0,54$) e ferro ($r=-0,25$). Essa associação negativa sugere que, à medida que a vazão aumenta, a concentração desses parâmetros tende a diminuir. Isso pode ser explicado pela diluição, pois o aumento da vazão pode levar a uma redução na concentração de compostos na água. Ademais, outros fatores como a disponibilidade de recursos naturais, processos geológicos e fontes de poluição também podem influenciar essas relações.

Realizou-se uma análise comparativa entre as três coletas efetuadas (novembro/2021, março/2022 e julho/2022) nos três municípios (Piranhas-AL, São Brás-AL e Penedo-AL), abordando um conjunto abrangente de parâmetros ambientais, tais como: condutividade elétrica, concentração de oxigênio dissolvido, pH, salinidade, TDS, turbidez, amônia, nitrito, potássio, sulfato, magnésio, ferro, zinco e manganês. Esta avaliação, disposta na Figura 8, proporcionou uma visão detalhada e abrangente das características ambientais em períodos e localização geográfica distinta.

Figura 8: Análise dos parâmetros físico-químicos na água



Fonte: Autora, 2022

- Potencial hidrogeniônico:

Os dados de pH ($7,45 \pm 0,36$) não apresentaram diferenças significativas em relação aos municípios e períodos de coleta, (ANOVA, $p > 0,05$), mantendo-se dentro dos valores preconizados pela legislação CONAMA 357/2005.

Apesar de não haver diferenças de pH entre os municípios, a tendência da variável apresentar maiores valores médios em torno de 7,58 na região de Penedo pode estar associada ao efeito da maré. Este fenômeno já foi estudado por Ensign et al. (2013), que demonstrou como a influência das marés pode induzir mudanças nas características físicas do rio. Visto que o pH em águas naturais aumenta de acordo com a salinidade até que a saturação do CaCO_3 seja atingida (CORREIA et al., 2015; MOURA, 2016).

Além disso, conforme constatado por Gonçalves (2016), o aumento nos níveis de pH na região do município de Traipu, localizado as margens do Rio São Francisco, pode ser justificado como um indicativo da intrusão da cunha salina na foz do rio.

Resultados semelhantes foram apresentados no estudo conduzido por Silva et al. (2022), em que também foi observada uma correlação positiva entre salinidade e pH, o que está em concordância com as observações feitas no presente estudo. No decorrer de suas pesquisas, Cotta & Jesus (2021) identificaram uma relação entre os níveis de pH e a salinidade na zona de intrusão salina, uma vez que as águas marinhas apresentam maior alcalinidade em comparação com as águas fluviais.

- Salinidade:

De maneira análoga, de acordo com investigações conduzidas por Cruz et al. (2022) no Rio São Francisco, constatou-se que os pontos mais próximos da foz apresentaram níveis mais elevados de salinidade no corpo hídrico. Isso indica uma menor presença de água doce no local, possivelmente devido à existência de trajetos preferenciais para a entrada de água do mar, influenciados pela morfologia do leito do rio.

Os valores de salinidade em Piranhas ($0,03 \pm 0,001$ PSU), São Brás ($0,03 \pm 0,089$ PSU) e Penedo ($0,04 \pm 0,10$ PSU) não ultrapassaram o máximo permitido ($0,5$ PSU) pela resolução Conama 357/2005 e sua variação apresentou relação direta com a condutividade elétrica. Ao analisar diferentes períodos de coleta, foram identificadas variações significativas nos níveis de salinidade durante a terceira coleta ($0,23 \pm 0,11$ PSU), caracterizado pelo período com menores vazões em comparação com as demais.

Estudos realizados por Fonseca (2018) demonstram que as diminuições nas vazões do rio exercem uma influência substancial no aumento dos níveis de salinidade. Reforçando a necessidade de uma política de recursos hídricos com vistas a ter uma melhor regulação das vazões no âmbito da hidrelétrica de Xingó, com baixas variações, evitando o agravamento da salinização do baixo curso do rio.

As vazões que antecedem a coleta 1 foram superiores as vazões encontradas antes da coleta 3, caracterizada por um período prolongado com fluxos reduzidos. Mesmo quando se considera o evento de vazões elevadas de aproximadamente $4000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ por cerca de 3 meses, fevereiro, março e abril do ano de 2022, nota-se, após esse período, uma diminuição brusca do fluxo para vazões em torno de $1200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figura 6). Esse fenômeno sugere que, apesar de vazões altas durante um determinado período, as constantes variações têm um impacto expressivo na dinâmica do rio com relação a variável salinidade.

Outro aspecto constatado é que a salinidade tende a manifestar-se com maiores magnitudes no município de Penedo. Esta tendência possivelmente é atribuída a sua proximidade com a foz e à influência da cunha salina na região. Este fenômeno encontra respaldo nos estudos de Yauri & Barbieri (2022), os quais verificaram que a intrusão salina exerce um notório impacto nos níveis de salinidade e de condutividade elétrica da água.

- Condutividade elétrica:

Os dados de condutividade elétrica não apresentaram diferenças significativas em relação ao local de coleta (ANOVA, $p > 0,05$), mas sim quanto ao período de

amostragem. Isso fica evidenciado pelas análises observadas da última coleta em relação as anteriores. Este parâmetro, assim como a salinidade, foi significativo pra terceira coleta ($387,00 \pm 234,05 \mu\text{s cm}^{-1}$) em comparação com a primeira coleta ($61,00 \pm 11,69 \mu\text{s cm}^{-1}$) e a segunda ($67,00 \pm 1,45 \mu\text{s cm}^{-1}$).

A presença de sais dissolvidos exerce um notável impacto sobre os níveis de condutividade elétrica nos cursos d'água, conforme destacado por Rusydi, 2018, Maraz et al., 2021 e Lenhani, 2022. Isso fundamenta a relação positiva entre essas variáveis, o que evidencia que as baixas vazões praticadas antes da terceira coleta permitiram observar o aumento do teor de sais.

- Turbidez:

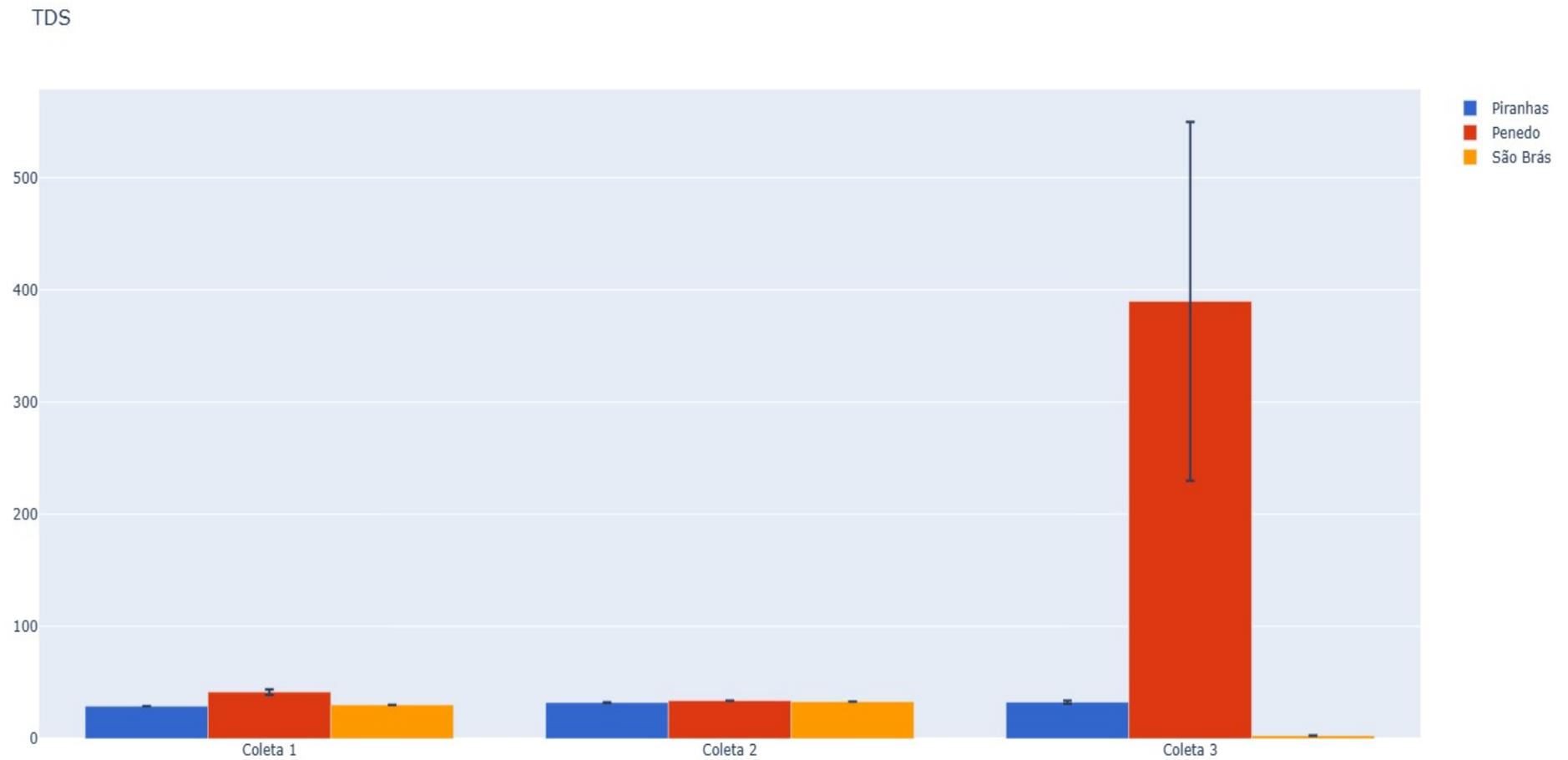
Os dados de turbidez apresentam conformidade com os limites estabelecidos na resolução Conama nº 357/2005, que define águas de classe 2 com valores de turbidez inferiores a 100 UNT. Embora não tenham sido observadas diferenças estatisticamente significativas entre os pontos de coleta e os períodos analisados, o município de Penedo demonstrou uma tendência de aumento nos valores de turbidez, atingindo 18,25 UNT. É relevante observar que estudos anteriores conduzidos por Fernandes et al. (2014) e Oliveira & Silva (2020) obtiveram resultados de turbidez que se assemelham aos valores encontrados nesse estudo.

- Sólidos totais dissolvidos- TDS:

As concentrações de TDS registraram uma variação entre $29,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $598,00 \text{ mg L}^{-1}$, sendo este último valor observado apenas em um ponto em Penedo

(ANOVA, Teste de Tukey, $p < 0,05$) (Figura 9). Os outros valores permaneceram abaixo do limite prescrito pela legislação ambiental, que é de 500 mg L^{-1} .

Figura 9: Análise de TDS por coleta e por município



Fonte: Autora, 2022

Concentrações muito altas de sólidos totais dissolvidos têm implicações negativas em outros aspectos da qualidade da água, como evidenciado por Prasad et al. (2019). Em estudos que abordam a cobertura vegetal na área marginal do Rio São Francisco, Vieira et al. (2022) e Matias et al. (2020) foi observado que o município de Penedo exibe o maior nível de desmatamento em comparação com os municípios de Piranhas e São Brás. Demonstrando que os índices mais elevados de TDS encontrados em Penedo podem ter relação com processos erosivos e depósitos de sedimentação de matéria orgânica oriunda de solos desnudos e transportados por afluentes temporários até a calha do rio.

O fato é que Penedo possui áreas mais extensas de desmatamento, exercendo um impacto direto na quantidade de sólidos dissolvidos no corpo hídrico (AZEVEDO, 2019; SANTOS, 2021). Esse dado também é reforçado por Ríos – Villamizar et al. (2017) que evidenciou uma relação inequívoca entre as áreas desmatadas e a manifestação de valores elevados de TDS e condutividade elétrica. Adicionalmente, Tanaka et al. (2021) destacou a correlação entre a qualidade de água, solos desnudos, processos erosivos e concentração de TDS em regiões tropicais.

Os valores de TDS podem estar relacionados não somente ao desmatamento, mas as atividades que envolvem manejo do solo e a intensificação das atividades agrícolas. Visto que segundo a Secretaria Municipal de Abastecimento e Desenvolvimento Agrícola (SEMADA) as terras para plantio ficam prontas em maio para o pequeno produtor e conforme a Secretaria de Defesa Agropecuária dos estados de Alagoas e Sergipe, o Zoneamento Agrícola de Risco Climático (ZARC) o plantio se inicia em abril.

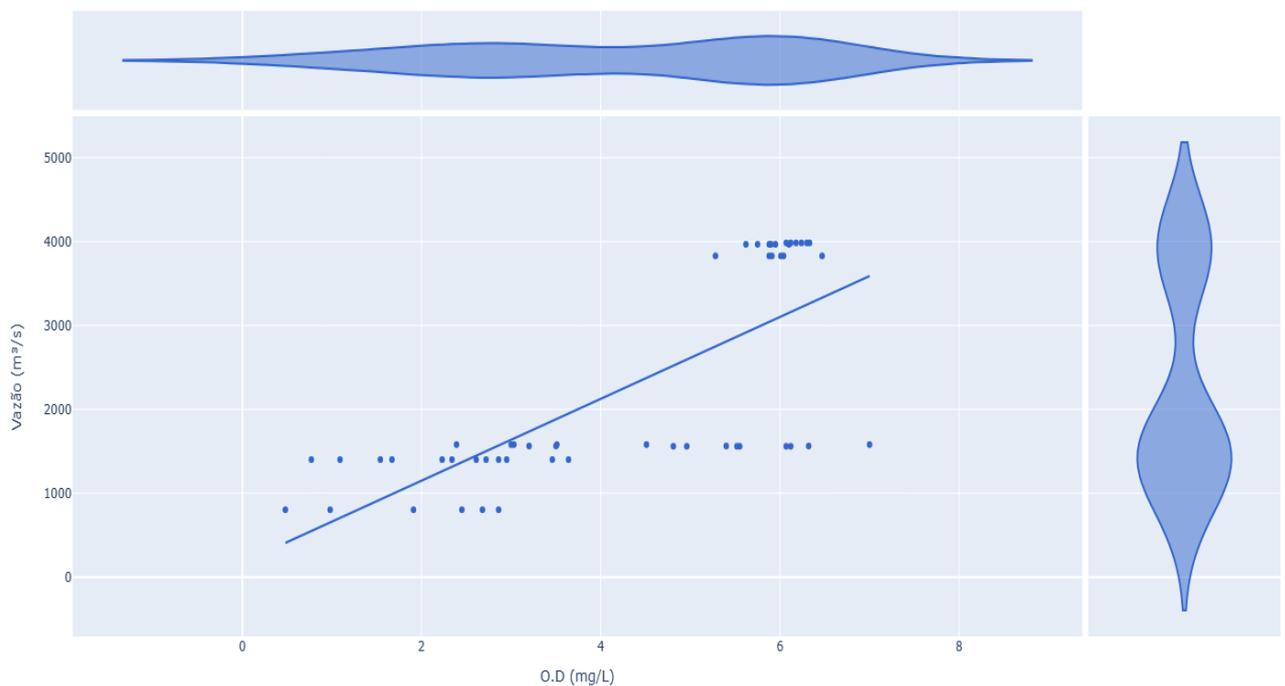
Tratando-se de período de coleta, os maiores valores de TDS ($290,5 \pm 190,92$ mg L⁻¹) foram observados na última amostragem (Figura 9) e pode estar relacionado com o aumento da precipitação ocorrida nos estados de Pernambuco e Alagoas, próximo a calha dos rios Ipanema e Traipu, afluentes do rio São Francisco, contribuindo com o grande aporte de sedimentos nas suas fozes. As variações nas vazões induzem a erosão e o transporte de sedimentos, promovendo o arraste de materiais particulados oriundos de áreas de solo exposto, onde houve desmatamento e perda de cobertura vegetal. Esses sedimentos, ricos em nutrientes e materiais

orgânicos, acabam sendo transportados pela corrente fluvial e depositados na calha principal do rio (SANTOS, 2019; VALMORBIDA, 2019; PEREIRA, 2020).

- Oxigênio dissolvido:

Teores de oxigênio dissolvido analisados nas coletas 1 e 3 apresentaram valores abaixo dos limites estabelecidos na resolução CONAMA 357/2005 (5 mg L^{-1}). Enquanto na amostragem realizada em março de 2022 (coleta 2) foram observadas médias acima de 6 mg L^{-1} . O aumento desta variável pode estar relacionado com as grandes vazões praticadas no período ($4000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) ocorridas durante aproximadamente três meses (Figura 10).

Figura 10: Relação entre oxigênio dissolvido e vazão



Fonte: Autora, 2023.

Segundo Khonok et al. (2021), isto é possível devido à grande influência de altas vazões na solubilidade de oxigênio na coluna d'água. Diferentemente do que ocorre em baixas vazões, em que se tem o aumento da concentração de nutrientes, a posterior eutrofização do meio e conseqüentemente diminuição do oxigênio dissolvido (MENDONÇA, 2022; FINKLER, 2022; OLIVEIRA, 2023).

O fato de valores de oxigênio dissolvido apresentarem-se menores que $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ na maior parte do período de estudo, pode ser decorrente da descarga de efluentes domésticos, com elevadas quantidades de matéria orgânica. Desta forma, quanto maior a presença de compostos orgânicos, maior o processo de degradação da matéria por microorganismos decompositores, elevando assim, o consumo de oxigênio dissolvido. (BRITTO, 2020; FURTADO, 2022; DANIEL et al., 2023; HINATA et al., 2023).

- Amônia:

Foi possível constatar na terceira coleta ($0,055 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$), valores de teor de amônia superiores as amostragens anteriores realizadas na coleta 1 ($0,001 \pm 0,0001 \text{ mg L}^{-1}$), e coleta 2 ($0,03 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$), ((ANOVA, $p < 0,05$). Mais uma vez as vazões praticadas no período de julho de 2022 atuaram na diminuição da capacidade depurativa do rio (TAMATAYA, 2022).

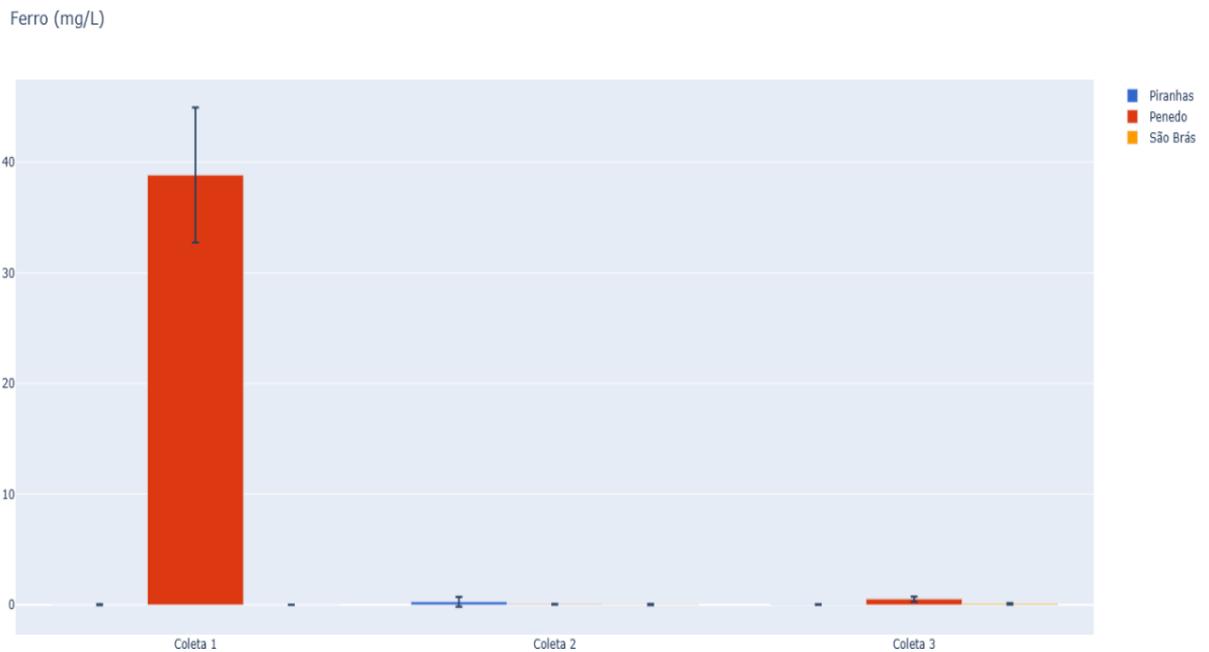
Apesar deste parâmetro contribuir para o aumento da toxicidade nos organismos aquáticos, os valores encontrados foram baixos se comparado com estudos anteriores realizados nessas regiões (CALEFI, 2019; SOARES et al., 2022). Esta variável é tóxica para a vida aquática em altas concentrações e pode ocasionar a morte de peixes e de outras formas de vida aquática. Além disso, a amônia pode reagir com outros compostos presentes nos rios e formar compostos nocivos como o nitrito (HAYAT et al., 2021).

- Nitrito:

Os resultados de nitrito não apresentaram diferenças significativas entre as coletas e os municípios (ANOVA, $p > 0,05$), ficando dentro do preconizado pela legislação CONAMA 357/2005 ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$). As vazões mais elevadas possivelmente implicaram em uma maior velocidade de reação em seus processos oxidativos, acarretando em menores concentrações desse composto na água (BRANDELERO et al., 2010).

Em relação ao ferro, o município de Penedo se destaca com valores de 100 vezes acima do limite máximo da resolução ambiental ($38,00 \pm 3,69 \text{ mg L}^{-1}$) conforme demonstrado na Figura 11.

Figura 11: Análise de ferro por coleta e por município



Fonte: Autora, 2023.

Como o rio São Francisco passou por um período de grandes estiagens (ANA, 2022) nos anos que antecederam as coletas, o aumento de fluxo pode ter sido responsável por lixiviar solos desmatados com a presença dessa substância, visto que se apresenta como um dos seis elementos predominantes no solo dos municípios ribeirinhos (BALLIANO et al., 2022).

A elevada presença de ferro pode estar associada ao escoamento resultante de atividades agrícolas, como a utilização de fertilizantes durante a preparação do solo e aplicação de pesticidas como observado por Kortei et al. (2020) e Viana et al. (2021). Isso é observado no distrito irrigado de Boacica, município Igreja Nova, estado Alagoas, que aporta uma grande quantidade de agroquímicos na cultura de rizicultura. E, por ter Penedo como a zona urbana geograficamente mais próxima, as vazões

possivelmente influenciaram nos transportes desses compostos desse distrito para esse município (VIEIRA, 2021).

- Potássio:

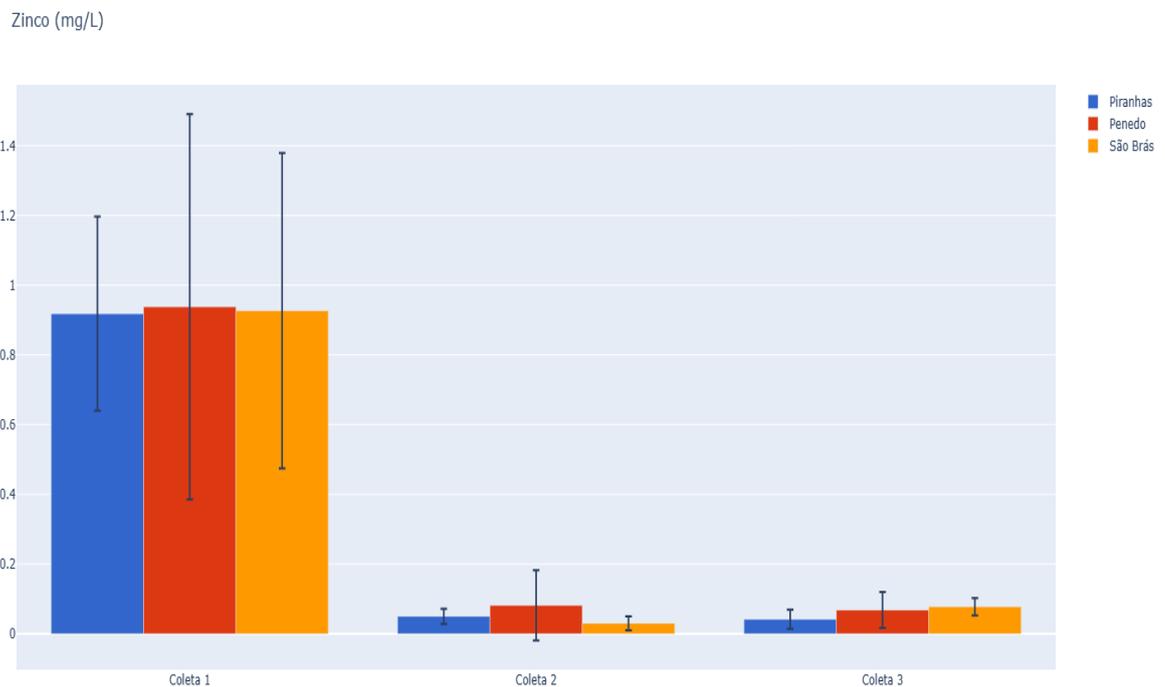
Quanto aos índices de potássio, estes não foram apresentaram diferenças significativas com relação ao período de coleta (ANOVA, $p > 0,05$), os valores variaram de $(1,10 \pm 0,035 \text{ mg L}^{-1})$ na coleta 3 e $(2,20 \pm 0,86 \text{ mg L}^{-1})$ na coleta 1. Quanto as localidades estudadas, valores expressivos de potássio foram observados na cidade de Piranhas $(2,80 \pm 0,36 \text{ mg L}^{-1})$ em comparação com o município de São Brás $(2,20 \pm 0,70 \text{ mg L}^{-1})$ e Penedo $(2,00 \pm 0,83 \text{ mg L}^{-1})$.

Segundo Matias et al. (2022), esse composto sofre intemperismo de formações rochosas e geralmente é encontrado em pequenas quantidades no ambiente aquático. Contudo, a detecção de valores mais elevados pode indicar aporte de origem antrópica, descarga de efluentes domésticos e fertilizantes a base de NPK usados em lavouras que ecoam com o aumento de vazão (MEDEIROS et al., 2020).

- Zinco:

O zinco dissolvido foi detectado com valores acima do VMP = $0,18 \text{ mg L}^{-1}$ na coleta 1 $(1,05 \pm 0,25 \text{ mg L}^{-1})$, diferindo das coletas posteriores com valores de coleta 2 $(0,05 \pm 0,005 \text{ mg L}^{-1})$ e coleta 3 $(0,06 \pm 0,002 \text{ mg L}^{-1})$. Este composto é indicador da presença de efluentes domésticos ou fertilizantes na água, e pode sofrer variações em relação a mineração ou tipo de cultura as margens dos afluentes e calha do rio São Francisco (SILVA et al., 2022). Entretanto, apesar desta variável não ter sido significativa (ANOVA, $p > 0,05$) para as regiões estudadas, obteve-se valores superiores ao preconizado pela legislação, o que pode ser um indicativo da presença desse componente em atividades agrícolas (AGUIAR et al., 2021). Na Figura 12, pode-se observar como esse parâmetro se destacou na primeira coleta.

Figura 12: Análise de zinco por coleta e por município

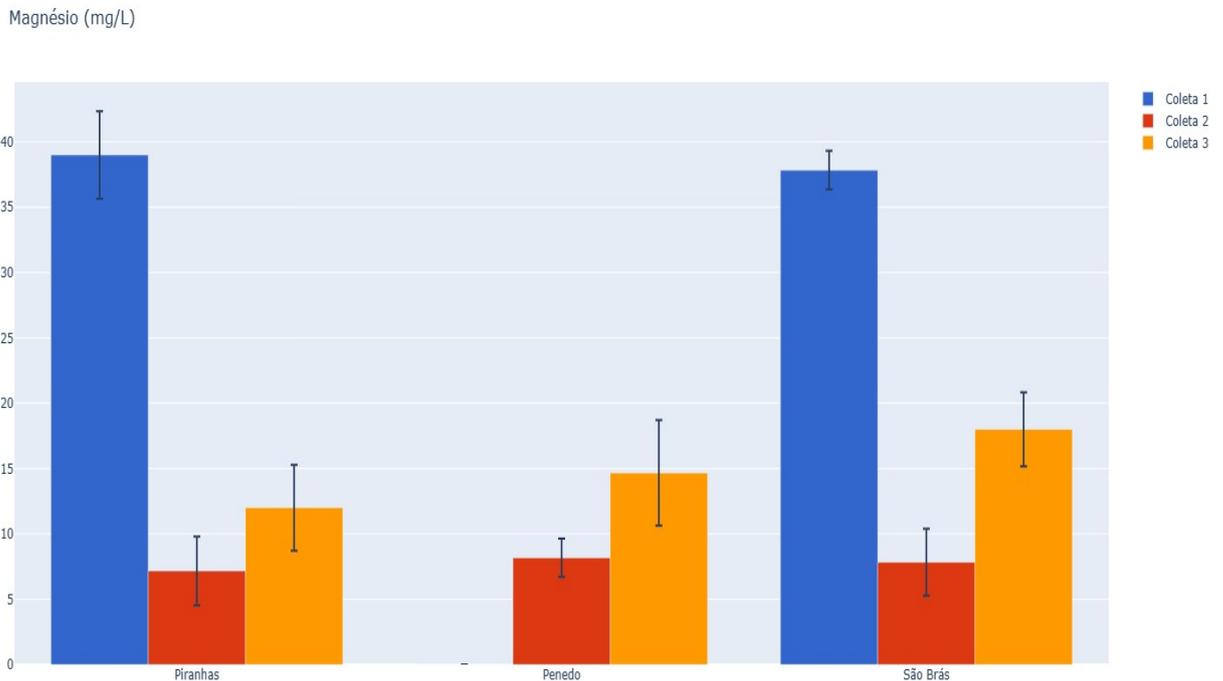


Fonte: Autora, 2023.

- **Magnésio:**

Assim como o zinco, o magnésio exibiu variações significativas entre a coleta 1 e as demais coletas (ANOVA, teste de Tukey, $p < 0,05$), apresentando-se com maiores valores no primeiro período amostral ($38,00 \pm 2,43 \text{ mg L}^{-1}$) e menores nas coletas 2 ($8,00 \pm 2,1 \text{ mg L}^{-1}$) e 3 ($15,5 \pm 3,2 \text{ mg L}^{-1}$), como demonstrado na Figura 13. Esse composto pode ser oriundo da erosão de rochas e solos bem como de atividades antrópicas como a mineração e a agricultura, a exemplo da utilização de pesticidas contendo magnésio nas atividades agrícolas (PALHETA, 2020; TAVARES, 2020).

Figura 13: Variação de Magnésio por coleta e por município



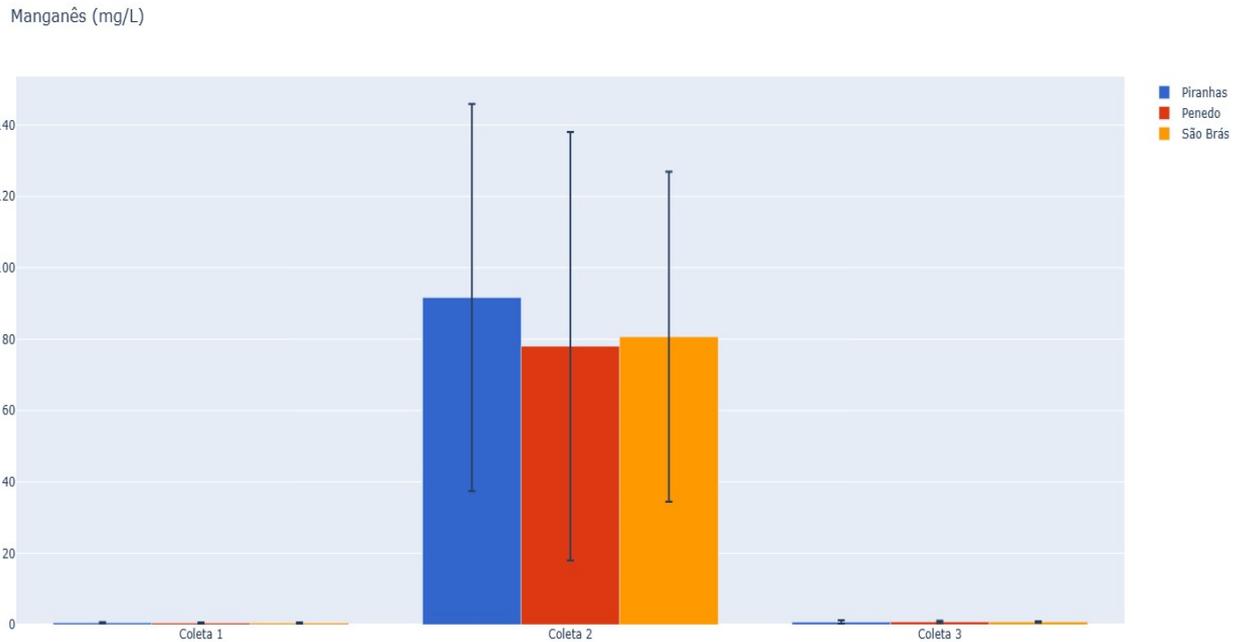
Fonte: Autora, 2023.

- Manganês:

O manganês é presente no solo de forma natural em elevadas concentrações, e tem a potencialização dos seus teores mediante ações antrópicas relacionada às minerações e aos processos industriais (COSTA et al., 2019). Os altos valores observados deste parâmetro na coleta 2 ($91,00 \pm 8,20 \text{ mg L}^{-1}$) podem ter sido devido o carreamento desse composto ao longo da calha principal do rio São Francisco durante o período de vazões mais elevadas no mês de março de 2022 ($4000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

Assim, os dados de manganês apresentaram diferenças significativas entre o período de amostragem 2 e o período 1 ($0,45 \pm 0,15 \text{ mg L}^{-1}$) e 3 ($0,60 \pm 0,12 \text{ mg L}^{-1}$). No entanto não se aprofundou no presente trabalho o porquê desta elevação comparada com os outros pontos. Na Figura 14 tem-se como que o parâmetro manganês variou com o aumento de vazão.

Figura 14: Análise de manganês por coleta e por município



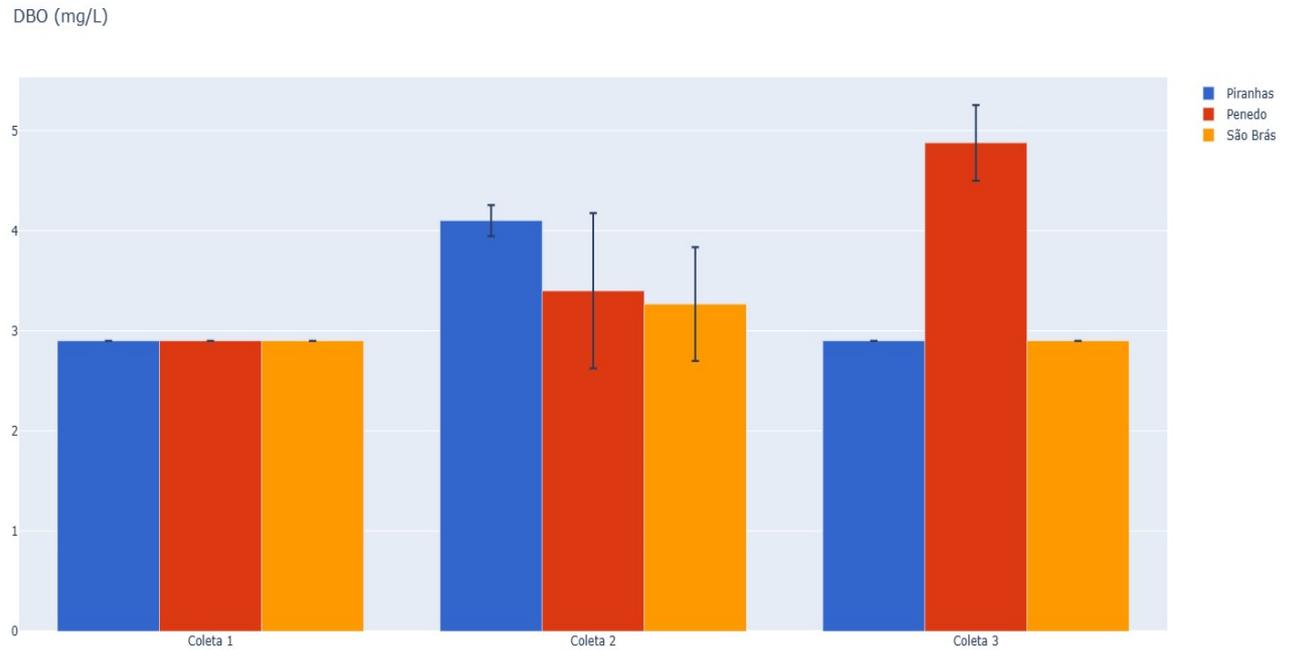
Fonte: Autora, 2023.

- Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO e Demanda Química de Oxigênio - DQO:

A Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO, que se refere a quantidade de oxigênio necessária para que a matéria orgânica seja degradada, é um resultado determinante para que os corpos hídricos, com ênfase nos que recebem efluentes, não alcancem a hipóxia (NETO et al., 2023; SANTOS et al., 2023). Este parâmetro assume grande relevância no que concerne a determinação da qualidade do ambiente aquático mediante as concentrações de materiais orgânicos distribuídos ao longo da coluna d'água (POERSCH & SEBASTIEN, 2021).

Esta variável apresentou valores dentro do estabelecido pela resolução Conama 357/2005 ($5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) na maioria das análises. Contudo, na última coleta no município de Penedo observou-se valores de DBO um pouco acima do limite ($5,14 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), o que é um resultado bastante relevante pois alterações destes parâmetros são indicativas de interferências no equilíbrio aquático (Figura 15).

Figura 15: Análise de DBO por coleta e por município

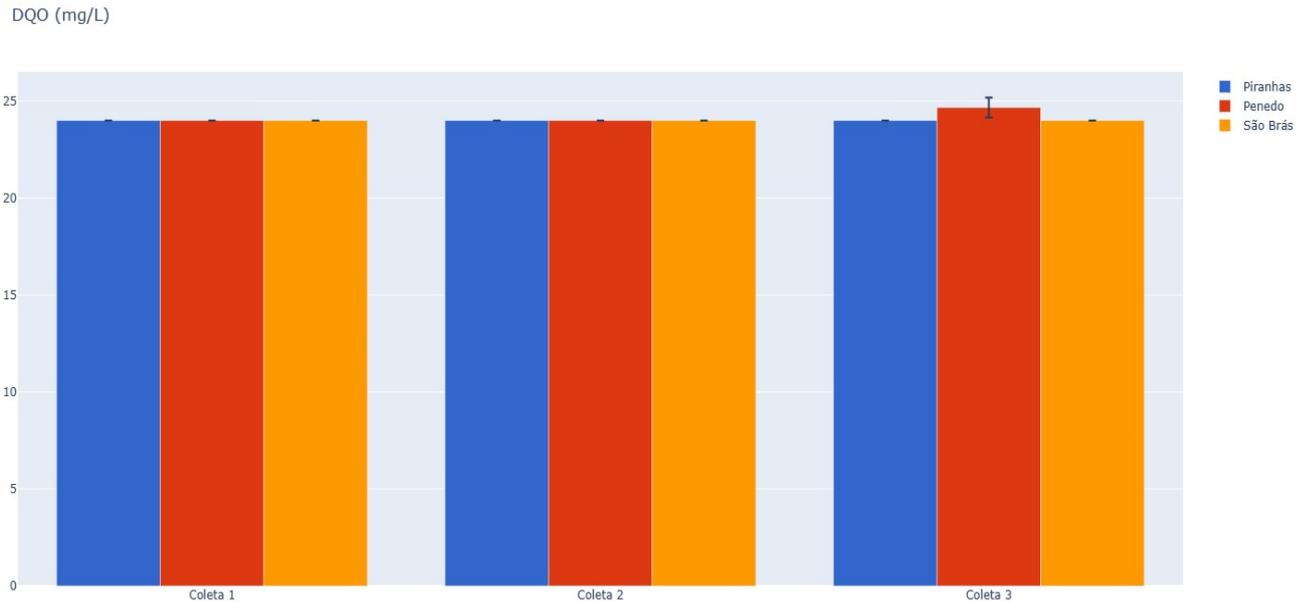


Fonte: Autora ,2023.

Para assegurar a estabilidade do ecossistema aquático, é essencial que os níveis de oxigênio dissolvido sejam mantidos em patamares elevados, ao mesmo tempo em que os níveis de demanda bioquímica de oxigênio sejam mantidos em níveis reduzidos, como evidenciado por Soares et al. (2022).

Observou-se que a DQO se apresentou com valores mais elevados na terceira coleta, como demonstrado na Figura 16. A resolução Conama 357/2005 não apresenta valores regulatórios de DQO, mas sua análise é de grande importância visto que se refere a degradação das substâncias orgânicas no ambiente aquático (SANTOS et al.,2023). E assim, pôde-se constatar uma uniformidade nos valores encontrados para este parâmetro em todas as coletas e municípios.

Figura 16: Variação de DQO por coleta



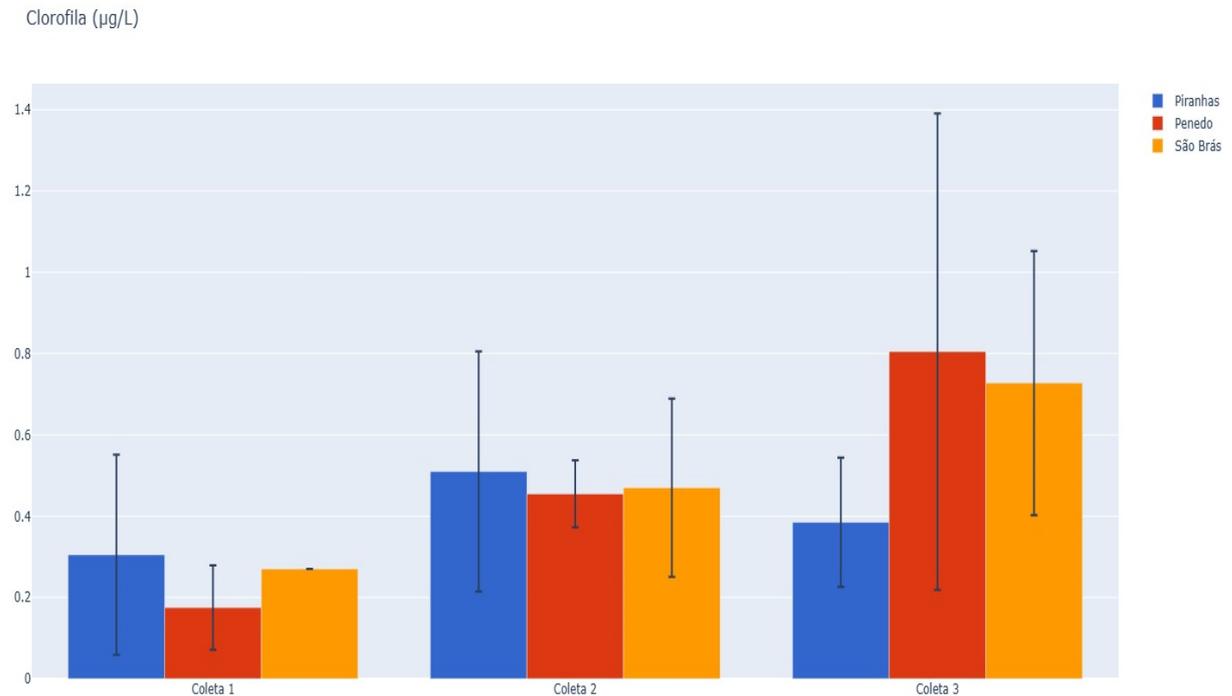
Fonte: Autora, 2023.

Os resultados de DQO são comumente mais elevados que os de DBO. Como este parâmetro mede a fração biodegradável, quanto mais próximo este valor estiver da DQO, mais biodegradável é o efluente lançado. E assim a relação DQO/DBO é usada para se concluir a respeito da biodegradabilidade dos despejos do corpo hídrico, em que valores mais altos indica que a fração biodegradável é menor e o tratamento biológico é prejudicado (CETESB, 2015; LONGUINE et al., 2014). Nas análises realizadas do presente estudo, os valores desta relação variaram entre 4,8 e 8,28, indicando que a fração biodegradável é menor.

- Clorofila-a:

A clorofila – a, uma variável relevante na caracterização do estado trófico dos corpos hídricos, é comumente utilizada como indicativo de biomassa de algas, na qual seus valores podem estar relacionados a nutrientes no corpo hídrico (CETESB, 2019; CALDAS, 2021). Observou-se diferenças significativas entre as coletas (ANOVA, Teste de Tukey, $p < 0,05$), porém todas se apresentaram com valores abaixo do preconizado pela legislação, conforme mostrado na Figura 17.

Figura 17: Análise de clorofila-a por coleta e por município



Fonte: Autora, 2023.

De modo análogo às constatações de Santos et al. (2023), os níveis de clorofila a identificados no presente estudo exibiram uma variação no intervalo de 0 a 1,4 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, apresentando um padrão comportamental típico de ambientes em que se tem o processo de produção com consumo de biomassa. Diferentemente dos resultados observados por Maia, Carvalho e Carvalho (2015) em um rio de múltiplos usos em São Paulo e os resultados de Pinheiro et al. (2019) em uma microbacia urbana em Santarém, que registraram concentrações de clorofila a na ordem de 4,5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Além disso, o presente estudo reforça as descobertas anteriores de Santos et al. (2014), destacando que uma maior turbidez, observada na coleta 1, coincidiu com menores valores de clorofila a. Esse fenômeno pode ser atribuído à redução na penetração da luz, que pode ser considerada uma variável limitante para a produtividade, explicando assim a baixa concentração de clorofila a constatada.

5.2 Análise dos parâmetros microbiológicos

A análise quantitativa de coliformes e *Escherichia coli* foi realizada mediante a tabela do número mais provável (NMP) segundo a metodologia utilizada e os resultados obtidos estão expostos na Tabela 7, onde: PI: Piranhas, SB: São Brás, PE: Penedo, S: Superfície e F: Fundo.

Ao avaliar os pontos de amostragem foi possível identificar a presença de coliformes termotolerantes e *Escherichia coli*. em todas as amostras. No entanto, não foi possível comparar os níveis de coliformes termotolerantes com os padrões ambientais estabelecidos, uma vez que a metodologia utilizada só permite a contagem de até 8 NMP 100 mL⁻¹, enquanto a resolução Conama 357/2005 estabelece um limite máximo de 1000 NMP 100 mL⁻¹ para águas doces de Classe 2. No que diz respeito à *Escherichia coli*, a regulamentação ambiental não define um limite máximo para esse parâmetro.

Tabela 7: Resultados dos parâmetros microbiológicos obtidos

Ponto de Coleta	Coleta 1		Coleta 2		Coleta 3	
	NMP/100mL Coliformes totais	NMP/100 mL <i>E. coli</i>	NMP/100mL Coliformes totais	NMP/100 mL <i>E. coli</i>	NMP/100mL Coliformes totais	NMP/100mL <i>E. coli</i>
PI- Montante - S	>8,0	<1,1	>8,0	1,1	1,1	8,0
PI- Montante - F	8,0	<1,1	8,0	1,1	2,6	>8,0
PI- Cidade - S	>8,0	<1,1	>8,0	4,6	8,0	8,0
PI- Cidade - F	>8,0	1,1	>8,0	2,6	<1,1	>8,0
PI- Jusante - S	>8,0	2,6	4,6	2,6	1,1	8,0
PI- Jusante - F	>8,0	1,1	8,0	4,6	1,1	8,0
SB- Montante - S	>8,0	4,6	>8,0	4,6	1,1	1,1
SB- Montante - F	8,0	2,6	2,6	1,1	1,1	1,1
SB- Cidade - S	>8,0	2,6	>8,0	8	1,1	8,0
SB- Cidade - F	8,0	8	8,0	8	8,0	>8,0
SB- Jusante - S	8,0	4,6	8,0	<1,1	>8,0	>8,0
SB- Jusante - F	4,6	4,6	>8,0	<1,1	1,1	8,0
PE- Montante - S	4,6	4,6	>8,0	>8,0	8,0	1,1
PE- Montante - F	4,6	8,0	>8,0	>8,0	8,0	2,6
PE- Cidade - S	>8,0	8,0	>8,0	8,0	2,6	4,6
PE- Cidade - F	>8,0	>8,0	4,6	8,0	8,0	>8,0
PE- Jusante - S	>8,0	>8,0	>8,0	4,6	8,0	>8,0
PE- Jusante - F	>8,0	>8,0	4,6	>8,0	1,1	>8,0

Fonte: Autora, 2022.

Em estudos conduzidos por Oliveira (2018), bem como em pesquisas posteriores conduzidas por Pegatin (2022), foram identificados resultados semelhantes que corroboram a detecção de coliformes fecais e *E.coli* em amostras de água provenientes de rios. Esses resultados ressaltam a preocupação contínua em relação à qualidade da água de rios, uma vez que a presença desses organismos indica um potencial contaminação por resíduos fecais e um risco associado à saúde pública.

5.3 Análise cromatográfica de pesticidas na água

Por meio da técnica de cromatografia gasosa, foi possível analisar as amostras de água em diferentes pontos, utilizando o programa GC-MS *Postrun Analysis*. Essas amostras foram comparadas com padrões de pesticidas previamente injetados no cromatógrafo, com o objetivo de identificar e quantificar possíveis resíduos de pesticidas na água. A comparação dos resultados obtidos com os padrões de pesticidas injetados no cromatógrafo permite a confirmação da presença desses compostos na água analisada.

Tais informações desempenham um papel de relevância na garantia da qualidade de água, além de viabilizarem a vigilância dos possíveis efeitos ambientais decorrentes da aplicação de pesticidas.

As análises foram conduzidas em triplicata, pelo método SIM, utilizando os íons majoritários e secundários. Foi observado que não houve a presença de picos interferentes, o que evidencia a seletividade do método.

Na Tabela 8 apresenta-se a faixa de linearidade avaliada para seis analitos, coeficientes de correlação linear, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) obtidos para o método HS-SPME/GC-qMS, modo SIM.

Tabela 8: Parâmetros analíticos obtidos para o método HS-SPME/GC-qMS

Compostos	Faixa linear ($\mu\text{g. L}^{-1}$)	R ²	LD ($\mu\text{g. L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g. L}^{-1}$)
ALPHA-BHC	10 - 100	0,9952	0,70	2,1
Aldrin	10 -1.000	0,9997	0,10	0,2
BETA-BHC	25 – 10.000	0,9998	0,03	0,1
Endosulfan II	25 – 1.000	0,9799	0,04	0,1
Heptachlorepoide Isomer B	10 – 1.000	0,9996	0,10	0,4
Lindano	10 – 1.000	0,9996	0,007	0,1

Fonte: Autora, 2022.

Foi confirmada a presença de seis compostos por cromatografia gasosa com coeficiente de correlação linear (R²) variando entre 0,9799 a 0,9998. Os limites de detecção para o método variaram de 0,007 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os limites de quantificação fixaram entre 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 2,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. As curvas de calibração obtidas por cada composto estão dispostas no APÊNDICE A.

Na Tabela 9 tem-se os compostos que foram identificados por coleta nos três municípios investigados na região do Baixo São Francisco.

Tabela 9: Identificação de pesticidas por cromatografia gasosa

COLETA 1						
	PI_M	PI_J	SB_M	SB_J	PE_M	PE_J
Alpha-BHC	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>
Beta- BHC	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>
Aldrin	-	-	-	-	<i>id.</i>	-
Lindano	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>
Endosulfan II	<i>id.</i>	-	-	-	-	<i>id.</i>
COLETA 2						
	PI_M	PI_J	SB_M	SB_J	PE_M	PE_J
Alpha-BHC	-	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	-	<i>id.</i>
Lindano	-	-	<i>id.</i>	-	-	-
Endosulfan II	<i>id.</i>	-	-	-	-	-
COLETA 3						
	PI_M	PI_J	SB_M	SB_J	PE_M	PE_J
Alpha-BHC	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>
Beta- BHC	-	<i>id.</i>	-	<i>id.</i>	-	<i>id.</i>
Lindano	<i>id.</i>	-	-	-	<i>id.</i>	<i>id.</i>
Heptachlorepoide Isomer B	<i>id.</i>	-	-	-	-	-

id. = identificado

Fonte: Autora, 2022.

Na coleta 1, realizada em novembro de 2021, os pesticidas Alpha-BHC, Beta-BHC e Lindano mostraram-se presentes em todos os pontos de coleta nos três municípios, tanto a montante quanto a jusante. O Aldrin foi detectado apenas no ponto de montante em Penedo e o Endosulfan II registrado em Piranhas (montante) e Penedo (jusante).

A liberação do composto Hexaclorociclohexano (BHC) ocorre como subproduto da síntese do Lindano e, seus isômeros Alpha-BHC e Beta-BHC apresentam uma grande capacidade de persistência ambiental, resultando na sua detecção no solo e em corpos d'água superficiais. A detecção desses compostos em todas as amostras da primeira coleta representa uma situação preocupante, visto que são altamente tóxicos, e destaca a propensão desses compostos para uma bioacumulação significativa (CETESB, 2022).

E, conforme destacado por Kussumi et al., (2011), mesmo após décadas de proibição, ainda se constata a presença de Hexaclorociclohexano em corpos d'água do país.

O Aldrin, inseticida que foi encontrado a montante de Penedo, é altamente lipossolúvel (CETESB, 2022). Essa característica, aliada à sua considerável persistência contribui para sua notável habilidade de acumulação no corpo hídrico. De acordo com estudos anteriores de Wrobel (2018), este composto é observado em grande escala na água, solo e áreas de resíduos e apresenta elevada toxicidade para organismos aquáticos.

Na segunda coleta, realizada durante o mês de março de 2022, detectou-se o pesticida Alpha-BHC nas áreas a jusante dos três municípios e a montante em São Brás. No entanto, o agrotóxico Lindano foi observado em São Brás a montante e o composto Endosulfan II registrado a montante em Piranhas.

Durante a análise da presença de contaminantes na segunda coleta, foi notado que, de modo geral, em contraste com a coleta 1, apresentou uma redução na incidência de pesticidas. Essa diminuição pode, possivelmente, ser atribuída às elevadas taxas de vazão de $4000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, que representam aproximadamente três vezes a vazão registrada na primeira coleta.

O aumento do fluxo do rio tende a provocar a diluição dos pesticidas na água, resultando na sua diminuição e não detecção. Importante salientar que a contaminação de corpos d'água por esses compostos pode ser prejudicial a fauna e a flora aquática e a qualidade da água para o consumo humano. Nessa região houve modificações no período de ocorrência das enchentes, na frequência de eventos de grande e baixa intensidade, na magnitude e na sazonalidade das enchentes (SANTOS et al., 2012). Além da vazão, outros fatores podem influenciar a concentração de agroquímicos na água, tais como a época do ano, características da bacia hidrográfica e as práticas de agricultura adotadas na região.

A ocorrência de cheias com grande intensidade, observada na coleta 2, representa uma mudança significativa no regime hidrológico da região, tendo em vista que os últimos anos foram caracterizados por uma grave estiagem na bacia do Rio São Francisco. Durante esse período prolongado de estiagem, a vazão do rio diminuiu consideravelmente, impactando negativamente no ecossistema aquático e gerando problemas socioeconômicos, como escassez de água para abastecimento público, agricultura e geração de energia elétrica. Os padrões de vazão estão diretamente relacionados aos indicadores de qualidade de água, tais como: poluentes, nutrientes, oxigênio dissolvido, nitrogênio, pH, salinidade, entre outros (PATIL et al., 2022).

A análise das vazões do rio durante o período de coleta é de suma importância para a compreensão dos resultados obtidos em relação à qualidade da água. As variações nas vazões podem influenciar na diluição e transporte de poluentes, a disponibilidade de nutrientes e a estrutura do habitat aquático, afetando diretamente o funcionamento dos ecossistemas aquáticos.

No decorrer da terceira coleta, tal como observado na primeira, foi possível constatar a presença contínua de Alpha-BHC em todos os locais amostrados. O isômero Beta-BHC, por sua vez, foi detectado a jusante nas três áreas de estudo. Já o lindano foi identificado em Piranhas e em Penedo, enquanto que o Heptachlorepoxide Isomer B foi encontrado em Piranhas a montante.

A persistente e inapropriada utilização de pesticidas exerce um efeito abrangente sobre o ecossistema, resultando na poluição de recursos hídricos e solos, o que conseqüentemente afeta nos biomas e ecossistemas locais. Adicionalmente, a

aplicação dos agroquímicos compromete a integridade da cadeia alimentar, dado que tais compostos possuem a capacidade de se acumularem nos organismos e, posteriormente alcançando os seres humanos (SILVA & GARRIDO, 2021; TANG et al. 2021). Nesse contexto, a Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece valores máximos para a presença destes compostos em corpos hídricos classificados como águas doces classe 2.

Os resultados obtidos para os pesticidas nas amostras coletadas revelaram concentrações baixas que não puderam ser identificados mediante a utilização da curva de calibração e assim, não tiveram valores acima do limite de quantificação. No entanto, mesmo sem obter as concentrações, é evidente que as áreas de maior magnitude identificadas no cromatógrafo correspondem principalmente às coletas 1 e 3, enquanto na coleta 2, observou-se uma tendência à diminuição dessas áreas devido o aumento das vazões amostradas.

Dentro do escopo deste estudo abrangendo os três municípios, notou-se que Piranhas e Penedo apresentou uma frequência e diversidade significativamente maiores de agrotóxicos se comparado com o município de São Brás. Esse ponto realça a importância desses municípios com potenciais áreas de atenção de gestão dos agroquímicos em ambientes aquáticos.

O uso excessivo de fertilizantes pode acarretar em acidificação de solos, contaminação de reservatórios de água e eutrofização. Além disso pode provocar danos ao meio ambiente, afetando os organismos aquáticos (PEREIRA et al.,2019). Esses danos variam conforme a classe toxicológica do pesticida segundo a toxicidade dos princípios ativos de cada produto. Na Tabela 10 tem-se a aplicação e a classe toxicológica dos pesticidas encontrados no presente estudo, de acordo com a Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 294 (2019). Dentre os 6 compostos identificados, um é classificado como extremamente tóxico (I), quatro como altamente tóxicos (II) e um como medianamente tóxicos (III).

Tabela 10: Ocorrência e classificação de pesticidas identificados nos três municípios

Compostos	Aplicação	Classe toxicológica
ALPHA-BHC	Inseticida	II
Aldrin	Inseticida	III
BETA-BHC	Inseticida	II
Endosulfan II	Inseticida	II
Heptachlorepoxide Isomer B	Inseticida	I
Lindano	Inseticida	II

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

5.4 Análise de frequência de Alterações Eritrocitárias (ANEs)

Para a análise de genotoxicidade, foram usados 23 espécimes, sendo 14 coletados na área do município de Piranhas e nove espécimes no município de Penedo. Optou-se por analisar esses dois municípios por serem extremos do Baixo rio São Francisco e por caracterizarem-se como regiões populosas com maior aporte de efluentes. A relação das espécies examinadas em cada município é apresentada a seguir, na Tabela 11.

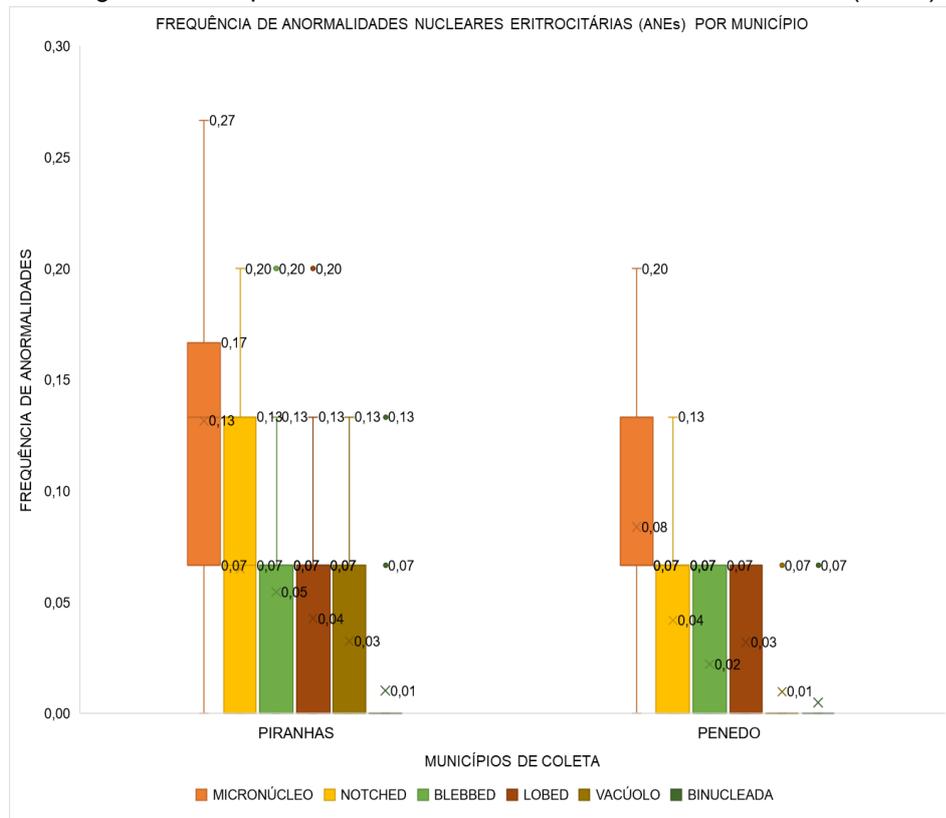
Tabela 11: Relação de peixes analisados por municípios na coleta 1

Espécies de peixes analisadas – Coleta 1	
Piranhas	Penedo
Pacu (<i>Myleus micans</i>)	Pacu (<i>Myleus micans</i>)
Piau branco (<i>Schizodon knerii</i>)	Piau branco (<i>Schizodon knerii</i>)
Pirambeba (<i>Serrasalmus brandtii</i>)	

Fonte: Autora ,2022.

Foi observado que no município de Piranhas houve uma maior ocorrência das anormalidades nucleares eritrocitárias (ANEs), apresentando uma frequência de 4,55%, enquanto no município de Penedo esse número foi de 1,75%. Analisando especificamente a presença de micronúcleos, novamente em Piranhas a frequência foi mais elevada, conforme demonstrado na Figura 18 abaixo.

Figura 18: Frequência de Anormalidades Nucleares Eritrocitárias (ANEs)



Fonte: Autora, 2023.

A maior incidência de ANEs observadas em Piranhas pode ser justificada pela sua posição geográfica imediatamente a jusante da hidrelétrica de Xingó. Nesse contexto, a cidade recebe as águas provenientes do montante da barragem, carregando consigo uma variedade de compostos químicos advindos de efluentes urbanos e atividades agrícolas das áreas superiores do rio. Esses compostos estão atuando como agentes genotóxicos, desencadeando danos no DNA das células analisadas dos peixes coletados nesta região. Muitos são os estudos que demonstram a relação entre a poluição urbana e o uso de pesticidas a anormalidades nas células sanguíneas de animais (ABDEL-KHALEK et al.; OLIVEIRA et al. 2022; ALMEIDA, 2022).

Estudo de Tahir et al. (2021) mostra a correlação entre os pesticidas e as alterações nas células sanguíneas dos peixes. No entanto, está bem documentado que os agroquímicos podem danificar o DNA das células, levando a mutações e outras alterações genéticas que têm implicações ao longo prazo “crônico”. As consequências dos danos genéticos vão desde a formação de tumores, até alterações no crescimento, fecundidade e longevidade dos organismos. E, conforme evidenciado

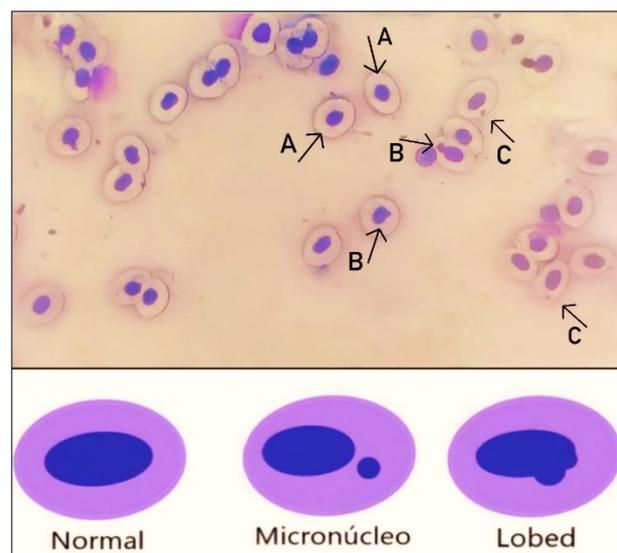
por Kummrow et al. (2023) em seus estudos envolvendo espécies do rio Araguari, os perfis e frequências de danos genotóxicos reforçam a associação de que os poluentes presentes nas águas resultam em danos nas espécies de peixes nativos, afetando diretamente o DNA das células analisadas.

É importante ressaltar também que a cidade de Piranhas comparativamente com a cidade de Penedo apresenta maior quantidade de peixes, predominantemente composta pela espécie carnívora Pirambeba. Considerando essa situação, é esperado que esse tipo de peixe apresente uma frequência mais elevada de anomalias. Isso é devido ao fato de que, como mencionado por Cantanhêde (2016), os peixes carnívoros têm uma maior susceptibilidade para acumular substâncias contaminantes.

A Figura 19 apresenta anormalidades nucleares eritrocitárias (ANEs) encontradas em espécime coletado na cidade de Piranhas.

Figura 19: Anormalidades Nucleares (ANEs) nos espécimes coletados.

A – Célula normal; B – núcleo tipo lobed; C – micronúcleo



Fonte: Autora, 2022.

Na segunda coleta, realizada em março de 2022, encontrou-se uma limitação na capacidade de obter um “n” significativo das mesmas espécies de peixes coletadas na primeira coleta, isso deveu-se as altas vazões praticadas no período de 4000 m³. s⁻¹, que inviabilizou a coleta de peixes. E assim, devido à impossibilidade de realizar um comparativo entre as duas séries de coletas, optou-se por não prosseguir com a realização de uma terceira coleta.

Essa variação na composição das espécies de peixes entre as coletas no rio São Francisco pode ter sido influenciada por diversos fatores, incluindo a sazonalidade das condições ambientais e a dinâmica da vazão do corpo d’água. Destaca-se que a primeira coleta de dados apresentou resultados que indicam de forma substancial a vulnerabilidade dos organismos aquáticos à presença de contaminantes com base nas evidências de genotoxicidade observadas. Essas análises sugerem fortemente que a exposição dos contaminantes tem o potencial de induzir danos genéticos nos organismos aquáticos, o que pode ter implicações significativas para saúde e a sustentabilidade dessas populações em ambientes aquáticos contaminados (MONTAGNER et al.,2017).

6. CONCLUSÃO

Através do monitoramento de 18 índices de qualidade de água revelou-se, predominantemente, condições insatisfatórias do uso do rio São Francisco pela população ribeirinha de acordo com os padrões estabelecidos pela Resolução Conama 357/2005.

Os valores obtidos de oxigênio dissolvido apresentaram-se em sua maioria dados abaixo do preconizado pela legislação, exceto em vazões atípicas como as observadas em 2022, com valores médios em torno de $4000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

A intensa atividade de processos erosivos, a presença de esgotos *in natura* e a extensa área desmatada na região desempenham uma forte influência na degradação da qualidade da água no baixo curso do rio. Esses fatores contribuíram para o aumento da carga de sedimentos, sólidos totais dissolvidos, déficit de oxigênio dissolvido, presença de pesticidas e elevadas concentrações de coliformes fecais na água.

Os resultados da análise de pesticidas por cromatografia gasosa (GC-qMS) destacaram a presença de seis tipos de pesticidas. Sendo o Heptachlorepoxide Isomer B classificado como extremamente tóxico (I), o ALPHA-BHC, BETA-BHC, Endosulfan II e Lindano classificados como altamente tóxicos (II) e o Aldrin como medianamente tóxicos (III). Notavelmente, vazões mais elevadas foram associadas a uma maior capacidade de diluição de contaminantes na água, reduzindo o potencial de toxicidade no ambiente aquático.

Frequências significativas de anormalidade nucleares eritrocitárias foram observadas nos espécimes estudados, refletindo o impacto estressor e a toxicidade dos poluentes presentes no ambiente aquático. Essas constatações destacam a necessidade de ações de controle e mitigação dos impactos das atividades humanas, como o uso intensivo de fertilizantes e o lançamento de efluentes nos corpos hídricos.

O presente estudo ressalta a importância da gestão sustentável dos recursos hídricos na bacia do rio São Francisco. E assim, a implementação de medidas eficazes de proteção ambiental é crucial para garantir a disponibilidade de água de qualidade para as comunidades e preservar a biodiversidade aquática na região.

7. SUGESTÕES PARA NOVAS PESQUISAS E RECOMENDAÇÕES

- Exploração da influência da vazão na qualidade da água: devido o déficit de estudos sobre a influência da vazão na qualidade da água nos municípios do Baixo Rio São Francisco, é fundamental direcionar pesquisas específicas quanto a essa temática. Considerando as frequentes alterações de vazão no rio, novos estudos devem ser conduzidos em toda a bacia;
- Investigação da presença de pesticidas em áreas agrícolas das regiões: dada a detecção de pesticidas no presente estudo, é crucial expandir a avaliação para as áreas agrícolas na região. Identificar os tipos de agrotóxicos usados e suas concentrações podem fornecer informações relevantes sobre a contaminação da água e direcionar estratégias de mitigação;
- Desenvolvimento de políticas públicas de preservação ambiental: a identificação de parâmetros com valores acima dos limites estabelecidos pela resolução Conama 357/2005 destaca a necessidade urgente de políticas de preservação ambiental. Essas políticas devem visar à melhoria da qualidade da água e à proteção dos ecossistemas aquáticos. Além disso, a implementação de ações de fiscalização e controle é essencial para garantir o cumprimento dos normativos;
- Investimentos em coleta de tratamento de esgotos: um aspecto crítico é o aumento da coleta e tratamento de esgotos nos municípios da região. Essa iniciativa desempenha um papel crucial na gestão sustentável da bacia do rio São Francisco, reduzindo a carga de poluentes lançados nos corpos d'água e promovendo a preservação dos recursos hídricos.

COLABORAÇÕES OU PARCERIAS

As primeiras coletas foram realizadas durante a IV Expedição Científica do São Francisco que é financiada pelo CBHSF – Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, UFAL- Universidade Federal de Alagoas, Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações, SEMARH – Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos, CODEVASF – Companhia de Desenvolvimento do Vale do São Francisco e FAPEAL- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas. As coletas posteriores e análises têm como colaboração a UFAL- Universidade Federal de Alagoas, LASSOP- Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de processos (Centro de Tecnologia) e LPqRN – Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais (Instituto de Química e Biotecnologia).

REFERÊNCIAS

- ABDEL-KHALEK, A.A.; DAJEM, S.B.; MORSY, K. **The long-term exposure to discharges of Sabal drain induces genotoxic effects on *Oreochromis niloticus***. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, v.104, n.6, p.858-863, 2020.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. **Plano Decenal de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco: (2016-2025)**. Brasília, 2022.
- AGUIAR, A. B. S. et al. **Aplicação de modelos cinéticos no processo de bio sorção de zinco**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Alfenas, 2021.
- AKASHE, M.M et al. **Classification of pesticides: A review**. International Journal of Research in Ayurveda and Pharmacy, 2018. DOI: 10.7897/2277-4343.094131.
- ALCÁNTARA-DURÁN et al. **Matrix-effect free multi-residue analysis of veterinary drugs in food samples of animal origin by nanoflow liquid chromatography high resolution mass spectrometry**. Food Chemistry, vol. 245, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.083>.
- ALMEIDA, T. et al. **Análise de parâmetros de qualidade da água e teste de genotoxicidade em peixes da bacia hidrográfica do rio Pirapozinho–SP, Brasil**. Research, Society and Development, v. 11, 2022.
- ASIF, N. et al. **A review of on environmental pollution bioindicators**. Pollution, v.4, n.1, p. 111-118, 2018.
- AZEVEDO, D. et al. **Monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hidrocarbons in water from Paraíba do Sul River, Brazil**. JOURNAL BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY. 15, 2004.
- AZEVEDO, S. N. D. **Percepção sobre os problemas ambientais causados pela retirada da mata ciliar na comunidade do Santo Antônio do Panauarú, município de Parintins-AM. Monografia – Universidade Federal de Amazonas, 2019.**
- BACCAR et al. **Water Quality Parameters: Na Overview**. In: Water Quality, 2018.
- BAGGIO, H et al. **Análise dos parâmetros físico-químicos oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, potencial hidrogeniônico e temperatura no baixo curso do Rio das Velhas-MG**. Revista online – Caminhos da geografia, 2016.
- BAKURE, B. Z et al. **Analysis of physicochemical water quality parameters for streams under agricultural, urban and forest land-use types: in the case of gilgel Gibe catchment, Southwest Ethiopia**. Applied Water Science, 2020.
- BALLIANO, T.L. et al. **Perfil mineralógico e da fertilidade dos solos na região do Baixo São Francisco: Análise preliminar**. SOARES et al. O Baixo São Francisco: Características Ambientais e Sociais- Volume II. Edufal, 2022.291-313.

BARIZON et al. **Pesticides in the surface waters of the Camanducaia River watershed, Brazil.** Journal of Environmental Science and Health 55,2020.

BASHEER, C. et al. **Determination of organochlorine pesticides in seawater using liquid-phase hollow fibre membrane microextraction and gas chromatography-mass spectrometry.** JOURNAL CHROMATOGRAPHY A. 968,2002.

BECEIRO – GONZÁLES, E. et al. **Optimisation and validation of a solid-phase microextraction method for simultaneous determination of diferente types of pesticides in Water by gas chromatography – mass spectrometry.** Journal chromatography a. 1141,2007.

BIANCHIN, E. et al. **Verificação da Eficiência de Remoção de Contaminantes Microbiológicos nas Principais Operações Unitárias de um Sistema de Tratamento de Água Destinada ao Consumo Humano.** Perspectiva, Erechim, v. 36, n. 135, p. 75-83, 2012.

BRANDELERO, S. M. et al. **A cinética do nitrogênio em água superficial de ambiente lótico.** Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science, v. 5, n. 3, p. 147-156, 2010.

BRIFFA, J. et al. **Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans.** Heliyon 6,2020.

BRITTO, F.B et al. **Surface water quality assessment of the main tributaries in the lower São Francisco River, Sergipe.** Brazilian Journal of Water Resources, v. 23, n.28, 2018, <https://doi.org/10.1590/2318-0331.231820170061>.

BRITTO, F. B. et al. **Técnicas estatísticas para análise da qualidade da água em áreas irrigadas no baixo Rio São Francisco.** Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, 11(2), 192-203, 2020.

CALDAS, H. F. M.. **Análise da evolução espaço-temporal da qualidade da água no eixo leste do projeto de integração do rio São Francisco.** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil - PPGEC, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2021

CALEFI, F. C. **Influência de níveis subletais de amônia na toxicidade de metais em duas espécies de invertebrados.** Dissertação de mestrado -Universidade Estadual Paulista, 2019.

CANTANHÊDE S. M. **Biomarcadores em peixes como ferramenta na avaliação da qualidade de ambientes estuarinos na Ilha do Maranhão, Brasil.** Dissertação – Universidade Estadual do Maranhão,2016.

CARNEIRO, C.D.A. et al. **Contaminação ambiental por agrotóxicos com uso autorizado na cultura da cana-de-açúcar no Brasil.** Tese de Doutorado,2021.

CARRASCO, K. R. et al. **Assessment of the Piscine Micronucleus Test as an in situ Biological Indicator of Chemical Contaminant Effects.** Can J Fish Aquat Sci, v. 47, 2123-2436, 1990.

CASTRO, C. N., & PEREIRA, C. N. **Revitalização do Rio São Francisco**. Boletim Regional, Urbano e Ambiental, IPEA, 2017.

CASTRO et al. **Modern agriculture” transfers many pesticides to watercourses: a case study of a representative rural catchment of southern Brazil**. Environmental Science and Pollution Research 27,2020.

CAVALCANTE, G. et al. **Temporal streamflow reduction and impact on the salt dynamics of the São Francisco River Estuary and adjacent coastal zone (NE/Brazil)**. Regional Studies in Marine Science, v. 38, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101363>.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Apêndice E: **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. In: CETESB. Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2018. São Paulo: CETESB, 2019b. p. 1-58

CETESB. **Ficha de informação toxicológica – FIT: Alpha-Hexaclorociclohexano, Beta-Hexaclorociclohexano e Lindano**.2022

CETESB. **Introdução a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes**. Centro Regional da Convenção de Estocolmo sobre POPs para América Latina e Caribe.2015.

CETESB. **Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas de Amostragem**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo, p. 44. 2009.

COMPANHIA HIDRELÉTRICA DO SÃO FRANCISCO. **CHESF aumenta vazão no Rio São Francisco em Xingó**. Disponível em: <<https://www.sertaonahora.com.br/noticia/26286/chesf-aumenta-vazao-no-rio-sao-francisco-em-xingo.html>>. Acesso em: 25 out. 2021.

CONAMA 357 DE 2005. Resolução do Conama no 357, 17 de março de 2005. **Dispõem sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de efluentes, e dá outras providências**. Brasília: Diário Oficial da União, 2005.

CORRÊA, J.G. et al. **Remoção de manganês em água bruta da ETA V de Araranguá**. Periódico da UniSATC 6,2021.

CORREIA, L. J. H., et al. **Monitoramento da qualidade físico-química da água do estuário do Rio Paraíba–Cabedelo, PB**. Revista Principia, 27, 47-54,2015.

COSTA, R.D.V et al. **Mapeamento geoquímico do manganês e avaliação da qualidade de sedimentos fluviais e águas superficiais do Quadrilátero Ferrífero, Brasil**. Anuário do Instituto de Geociências, 2019.

COTTA, A.J. B & JESUS, H. C. **Impactos, extensão e proposta de mitigação da intrusão salina no Rio São Mateus, Espírito Santo.** Pesquisas em Geociências, v. 48, n.4,2021, doi.org/10.22456/1807-9806.107238.

CRUZ, M. A. S.et al. **A salinidade da água no Baixo São Francisco.** SOARES et. al. O Baixo São Francisco: Características Ambientais e Sociais- Volume II. Edufal, 2022.235-247.

DANIEL, T. G. et al. **Avaliação da qualidade da água do Rio Brilhante/MS por meio de parâmetros físico-químicos.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Grand Dourados, 2023.

DERBALAH, A. et al. **Temporal trends in organophosphorus pesticides use and concentrations in river water in Japan, and risk assessment.** Journal of Environmental Sciences 79,2019, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.11.019>.

ENSIGN, S. H. et al. **The effect of tide on the hydrology and morphology of a freshwater river.** Earth Surface Processes and Landforms, 38(6), 2013.

FERNANDES, A. et al. **Avaliação preliminar da qualidade da água em área de extração de mariscos no Rio Paraíba, Cadeledo/PB.** Revista Principia, 25(17):11-21, 2014.

FERREIRA et al. **Concentração de Clorofila e Parâmetros Físico-Químicos para Avaliação de Níveis de Eutrofização do Rio Cereja, Bragança-PA.** Revista Brasileira de Geografia Física, vol. 15, 2022.

FILHO et al. **Clorofila-A na coluna de água e reflectância espectral.** Anais do XIX Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, 2019.

FINKLER, N. R. **Transporte e retenção de nutrientes em corpos da água tropicais receptores de efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2022.

FONSECA, S. L. M. **Efeito da redução da vazão de restrição defluente da barragem de Xingó na salinidade da água no baixo trecho do Rio São Francisco.** Dissertação – Escola Politécnica. Universidade Federal da Bahia, 2018.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)- FAOSTAT . **Database on Agriculture.** Disponível em:<<http://faostat.fao.org/>.> Acesso em 25 de Agosto de 2021.

FURTADO et al. **Análise da demanda bioquímica de oxigênio no rio pinheiros entre 2009 e 2019 e atendimento aos parâmetros de qualidade água do projeto novo rio pinheiros.** IV Simpósio de revitalização de rios urbanos.2022.

GILSON, Italo Kael et al. **Agrotóxicos liberados nos anos de 20192020: uma discussão sobre uso e a classificação toxicológica.** Brazilian Journal of Development. São José dos Pinhais, PR, v.6, 2020.

GONÇALVES, M. **Impacto ambiental da redução de vazão na foz do Rio São Francisco.** I Simpósio da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, 2016.

GRIZZETTI, B. et al. **Assessing water ecosystem services for water resource management.** Environmental Science & Policy 61, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsci.2016.04.008>.

HARPER et al. **Salinity and the reclamation of salinized lands.** Soils and Landscape Restoration- Chapter 7, 2021.

HARVEY, D. J. **GAS CHROMATOGRAPHY/ Mass Spectrometry.** University of Oxford, UK. 2005.

HASAN, M. K et al. **Water pollution in Bangladesh and its impact on public health.** Heliyon 5, 2019.

HAYAT, E. et al. **Analysis of ammonium and nitrate nitrogen in surface and ground Waters using ion chromatography.** Water Science and Technology: Water Supply, 2021.

HINATA, S. et al. **Bacia hidrográfica do rio dos sinos (rs): influência do uso e cobertura do solo sobre a qualidade da água.** GEOgraphia, v. 25, n. 55, 2023.

HÜESKER, F. & LEPENIES, R. **Why does pesticide pollution in water persist?** Environmental Science & Policy. Vol. 128. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2021.11.016> . 2022.

ISLAM, M.S et al. **Investigation of surface water quality of the Buriganga River Bangladesh: Laboratory and spatial analysis approaches.** Dhaka University Journal of Biological Sciences, 2019.

KHONOK et al. **Sensitivity analysis of water quality parameters related to flow changes in regulated rivers.** International Journal of Environmental Science and Technology. 2021.

KIRSCHBAUM, A.A et al. **Cytogenotoxicity biomarkers in fat snook *Centropomus parallelus* from Cananéia and São Vicente estuaries, SP, Brazil.** Genetics and Molecular Biology, 32, 2009, <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-47572009005000007>.

KORTEI, N. K. et al. **Health risk assessment and levels of toxic metals in fishes (*Oreochromis niloticus* and *Clarias anguillaris*) from Ankobrah and Pra basins: Impact of illegal mining activities on food safety.** Toxicology Reports, v. 7, p. 360-369, 2020, <https://dx.doi.org/10.1016/j.toxrep.2020.02.011>.

KUMMROW et al. **Genotoxicity biomarkers on native fish species from the Araguari River (Amazon biome).** Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2023 DOI: 10.1007/s00128-023-03713-9

KUSSUMI T. A. et al. **Avaliação de hexaclorociclohexano em águas nas circunvizinhanças de um passivo ambiental.** Rev. Inst. Adolfo Lutz. 2011; 70(3):408-411.

LACERDA et al. **Comparative metal accumulation and toxicogenetic damage induction in three neotropical fish species with distinct foraging habits and feeding preferences.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*,2020.

LENHANI, V. N. **Indicadores de qualidade de água e a restauração dos recursos hídricos: estudo de caso do Rio Mãe Luzia em Treviso, Santa Catarina.** Universidade do Extremo Sul Catarinense- Trabalho de Conclusão de Curso,2022.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água.** 3° Edição. Editora Átomo. 2016.

LONGUINE et al. **Relação entre a demanda bioquímica e química de oxigênio e o uso do solo na microbacia do córrego dos campos (Ribeirão preto, SP).** 14° Congresso Nacional de Iniciação Científica – CONIC SEMESP. Centro Universitário Barão de Mauá. 2014.

MADEIRA et al., **Uncovering the impact of agricultural activities and urbanization on rivers from the Piracicaba, Capivari, and Jundiaí basin in São Paulo, Brazil: A survey of pesticides, hormones, pharmaceuticals, industrial Chemicals, and PFAS.** *Chemosphere* 341,2023.

MAIA, A. A. D.; CARVALHO, S. L.; CARVALHO, F. T., **Comparação de dois índices de determinação do grau de trofia nas águas do Baixo Rio São José dos Dourados, São Paulo, Brasil.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, n. 4, p. 613-622, 2015.

MARAZ et al. **Analysis of water samples of four central rivers of Bangladesh.***GSC. Advanced Research and Reviews*,2021, 10.30574/gscarr.2021.8.1.0153.

MARENCO et al. **Drought in Northeast Brazil – past, present and future.** *Theoretical and Applied Climatology* 129, 1189 -1200,2017.

MATIAS et al. **Sódio e potássio como marcadores ambientais na classificação de águas de chuva em uma bacia hidrográfica urbana na cidade de Manaus – AM.** 35° CLAQ - Congresso Latinoamericano de Química. 2022.

MATIAS, L. et al. **Ecologia da paisagem aplicada à análise ambiental e temporal da vegetação remanescente em Penedo, Alagoas.** *Geoambiente On-Line*, n.37, p.322-342, 2020.

MEDEIROS, F. C. et al. **Avaliação dos parâmetros físico-químicos de águas de diferentes fontes na região do Curimataú Paraibano.** *Brazilian Journal of Development*, 6(10), 77983-77993,2020.

MELO et. al. **Nutrients Load Estimation in a Regulated Streamflow Estuary: The São Francisco Estuary (NE/Brazil).** *Revista Brasileira de Meteorologia*, v.35, 2020.

MENDONCA, J.R.J. **Impactos da eutrofização do reservatório dourado na Microbacia do Rio Seridó, estado do Rio Grande do Norte, Brasil.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022.

MOGHADAM, S. V. et al. **An eficiente strategy for predicting river dissolved oxygen concentration: application of deep recurrent neural network model.** Environmental Monitoring and Assessment 798, 2021.

MONTAGNER, C. C. et al. **Contaminantes Emergentes em Matrizes Aquáticas do Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos e Regulatórios.** Química Nova, v. 40, 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>.

MORIN-CRINI et al. **Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review.** Environmental Chemistry Letters 20, 2022.

MOURA, H. T. G.; SOUZA, Z. M. P. **Caracterização sazonal das águas do sistema estuarino do Caeté (Bragança-PA).** Boletim do Instituto de Pesca,42(4), 844-854, 2016.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018.

NETO, J. C. et al. **Qualidade da água e definição de parâmetros preponderantes para monitoramento no Rio Puraquequara, Manaus, Amazonas, Brasil.** Boletim de Geografia, v. 41, p. 316-e66628, 2023.

NOULAS, C. et al. **Zinc in soils, water and food crops.** Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 49,2018.

OLIVEIRA, J.M. **Análise microbiológica da água de um rio localizado próximo a um aterro sanitário controlado – Estudo de Caso.** Universidade Federal do Rio de Janeiro Polo Universitário de Duque de Caxias- Rio de Janeiro,2018.

OLIVEIRA et al. **Análise de qualidade da água e percepção ambiental da Bacia Hidrográfica Rio Pitimbu (BHRP).** Revista Brasileira de Meio Ambiente 8, 2020.

OLIVEIRA, G. R. & SILVA, D. G. **Estudo de parâmetros físico-químicos para avaliação da qualidade das águas de um reservatório em uma cidade do interior da Bahia.** Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências Naturais, Vitória da Conquista/BA,2020.

OLIVEIRA, C.A.C.R. et al. **Genotoxicity assessment in two Amazonian estuaries using the *Plagioscionsquamosissimus* as a biomonitor.** Environmental Science and Pollution Research, p.1-13, 2022.

OLIVEIRA, E. G. de et al. **Análise dos impactos socioambientais nas bacias hidrográficas urbanas das cidades de Tabatinga e Letícia na Amazônia.** Tese de Doutorado – Universidade Federal do Amazonas,2023.

OLIVEIRA, F. R. **Implementação e validação de métodos de ensaio para análise de novos compostos orgânicos emergentes em águas.** Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, 2021.

OMS- Organização Mundial da Saúde (2017). **Water Quality and Health Review of Turbidity: Information for Regulators and Water Suppliers** (No. WHO/FWC/WSH/17.01), 2017.

OPERADOR NACIONAL DO SISTEMA ELÉTRICO – ONS. **O que é ONS?** Disponível em: <<http://ons.org.br/paginas/sobre-o-ons/o-que-e-ons>>. Acesso em: 05 de Março de 2022.

PALHETA, E. R. J. **Fator de enriquecimento de macroelementos em sedimentos de fundo em bacias hidrográficas de em bacias do Sudeste do Cráton Amazônico**. Universidade Rural do Amazonas – Trabalho de Conclusão de Curso, 2020.

PALMER et al. **Linkages between flow regime, biota, and eco-system processes: Implications for river restoration**. Science, 2019.

PATIL P. N. et al. **Physico-chemical parameters for testing of water – A review**. International Journal of Environmental Sciences, v.3, 2012.

PEGATIN, B. F. **Monitoramento de coliformes totais, termotolerantes e resistentes em água, peixes e areia: uma revisão de literatura**. Unisagrado, 2022.

PEREIRA, A. T. K.; FREITAS, J. S. **Análise dos Processos Erosivos do Rio Madeira a Jusante da UHE Santo Antônio em Porto Velho**. Afros & Amazônicos,2(2), 79-94, 2020.

PEREIRA, R. A. et al. **O impacto dos agrotóxicos sobre a saúde humana e o meio ambiente**.Revista Extensão, v. 3, n. 1, p. 29-37, 2019.

PÉREZ – TRUJILLO, J.P. et al. **Comparison of different coatings in solid-phase microextraction for the determination of organochlorine pesticides in ground water**. Journal chromatography a. 963, 2002.

PIATKA, D. R. **Transfer and transformations of oxygen in rivers as catchment reflectors of continental landscapes: A review**. Earth-Science Reviews, 2021.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: ABES, 2006.

PINHEIRO, D. C.; SALDANHA, E. C.; MONTE, C. N., **Índice de estado trófico e a proveniência do fósforo e clorofila-a em diferentes estações do ano em uma microbacia Amazônica**. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, v. 10, n. 5, p. 89-100, 2019.

PIROLI, E. L. **Água e bacias hidrográficas: planejamento, gestão e manejo para enfrentamento das crises hídricas [online]**. São Paulo: Editora UNESP, 2022, 141 p. ISBN: 978-65-5714-298-1. <https://doi.org/10.7476/9786557142981>

PIZZOCHERO, A. C. et al. **Occurrence of legacy and emerging organic pollutants in whitemouth croackers from Southeastern Brazil**. Science of The Total Environment, v.682, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.213>.

POERSCH, A. C. C.; SEBASTIEN, N. Y. **Climatological aspects of the Biochemical Oxygen Demand (BOD) and the implications of the increase in temperature in carrying out the analysis.** Research, Society and Development, v.10, 2021, <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i11.19680>.

POLLO, F. E. et al. **Common toad *Rhinella arenarum* (Hensel, 1867) and its importance in assessing environmental health: test of micronuclei and nuclear abnormalities in erythrocytes.** Environ Monit Assess, v. 187, 2015, [10.1007/s10661-015-4802-1](https://doi.org/10.1007/s10661-015-4802-1).

POMPÊO, M et al. **Aspectos da ecotoxicidade em ambientes aquáticos.** Instituto de Biociências – IB/USP. 2022

PRASAD et al. **Data on water quality index development for groundwater quality assessment from Obulavaripalli Mandal, YSR district, A. P India.** Data in Brief, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.103846>

PRATES, C. B. **Análise de pesticidas organoclorados em água usando a microextração em fase sólida gasosa e espectrometria de massas.** Química Nova 34, 2011, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700026>.

PUÑO-SARMIENTO, J. et al. **Identification of diarrheagenic *Escherichia coli* strains from avian organic fertilizers.** International Journal of Environmental Research and Public Health, v.9, n. 11, 2014, [10.3390/ijerph110908924](https://doi.org/10.3390/ijerph110908924).

RAHMAN, A. et al. **Assessment of physicochemical properties of water and their seasonal variation in an urban river in Bangladesh.** Water Science and Engineering 14,2021.

RÍOS-VILLAMIZAR, E.A. et al. **Surface water quality and deforestation of the Purus river basin, Brazilian Amazon.** Int Aquat Res 9, 2017, <https://doi.org/10.1007/s40071-016-0150-1>.

RUSYDI, A. F. **Correlation between conductivity and total dissolved solid in various type of water: A review.** IOP Conference Series: Earth and Environmental Science,2018,10.1088/1755-1315/118/1/012019.

SAALIDONG, B.M. et al. **Examining the dynamics of the relationship between water pH and other water quality parameters in ground and surface water systems.** Plos One 25,2022.

SALAM, M.A. et al. **Effective oxidation of methyl parathion pesticide in water over recycled glass based-MCM-41 decorated by green Co3O4 nanoparticles.** Environmental Pollution, 259, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113874>.

SANTOS, M. L. S.; HOLANDA, P.; PEREIRA, I.; RODRIGUES, S.; PEREIRA, J. A. R. P.; MESQUITA, K. **Influências da condição de maré na qualidade de água do rio Guamá e Baía do Guajará.** Bol. Téc. Cient. Cepnor, v. 14, n. 1, p: 17 - 25, 2014.

SANTOS et al. **Caracterização do regime de vazões do Rio Salitre no semiárido baiano.** I Seminário de Pesquisa em Engenharia de Água e Solo 31-34, 2019.

SANTOS et al. **Causes and consequences of seasonal changes in the water flow of the São Francisco river in the semiarid of Brazil.** Environmental and Sustainability Indicators, vol.8, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2019.03.004>.

SANTOS, C. F, et al. **NPK Fertilization at Planting for Physalis (Physalis peruviana L.).** Revista Agrogeoambiental, v. 11, n. 2, 2019.

SANTOS, H. A. et al. **Changes in the flood regime of São Francisco River (Brazil) from 1940 to 2006.** Reg Environ Change, 2012, 10.1007/s10113-011-0240-y.

SANTOS, S. A. dos et al. **Qualidade da água na bacia hidrográfica urbana Cancela Tamandaí, Santa Maria/RS.** Sociedade & Natureza, v. 30, p. 23-44, 2023.

SANTOS et al. **Variação espaçotemporal de nutrientes inorgânicos dissolvidos e clorofila a em um estuário amazônico tropical no norte do Brasil.** Eng. Sanit. Ambient v.28,2023.

SANTOS, S. D. et al. **Análise espacial da vegetação nativa em áreas de preservação permanente e de reserva legal e suas implicações legais, na bacia do rio Buranhém, nos estados de Minas Gerais e Bahia.** Caminhos de Geografia, 2021.

SAQUIB, S. et al. **Contamination of Water Health - Risk Assessment and Treatment Strategies.** Chapter 19 - Emerging pollutants in water and human health, Academic Press, v. 1, p. 285-299, 2021.

SHABANOV, D.I et al. **Cytogenetic analysis of nuclear anomalies of erythrocytes of common carp (*cyprinus carpio*).** Academy of Veterinary Medicine, 2021, DOI:10.52368/2078-0109-2021-57-2-178-182.

SHARMA, A. et al. **Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem.** SN Applied Sciences, 2019, <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1>.

SILVA & GARRIDO. **Organofosforados e organoclorados: toxicologia médica e reflexos ambientais.** Research, Society and Development, v.10, n.10, 2021, <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i10.18853>.

SILVA et al. **Correlação entre salinidade, temperatura e pH na área de influência do Porto da cidade do Rio de Janeiro (Brasil) entre 2016 e 2018.** Revista SUSTINERE, v.10, n.1, p. 218-237, 2022.

SILVA et al. **Evaluation of the microbiological quality of the water of the Middle course of the river Itapecuru state of Maranhão, Brazil.** Agrarian and Biological Sciences, vol. 11,2022.

SILVA, L. B. et al. **Análise de metais e avaliação da citogenotoxicidade da água do Delta do Rio Jacuí, Rio Grande do Sul.** Revista Thema, v. 21, n. 4, p. 1161-1172, 2022.

SILVA, R. R. et al. **Avaliação da qualidade microbiológica e físico-química da água de um trecho do Rio Capibaribe, no município de São Lourenço da Mata, Pernambuco, Brasil.** Brazilian Journal of Development, Curitiba, v. 7, 2021.

SINGH, K. R. et al. **Study of physicochemical parameters and wetland water quality assessment by using Shannon's entropy.** Applied Water Science, 2022.

SOARES et al. **O Baixo São Francisco – Características Ambientais e Sociais – Volume II.** Maceió: EDUFAL, 2022.

SOUSA et al. **Pesticide residues in groundwater and surface water: recent advances in solid-phase extraction and solid-phase microextraction sample preparation methods for multiclass analysis by gas chromatography-mass spectrometry.** Microchemical Journal, vol.168, 2021.

SOUZA et al. **Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review.** Process Safety and Environmental Protection, vol. 135, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.0357>.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3° ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, v. I, 2005.

STEPANIACK, L. et al. **Avaliação da qualidade da água utilizada na produção de alimentos.** Revista Ciência em Extensão, v. 16, 2020.

TAHBOUB, Y. et al. **Determination of the limits of identification and quantitation of selected organochlorine and organophosphorous pesticide residues in surface water by full-scan gas chromatography/mass spectrometry.** Journal chromatography a. 1098, 2005.

TAHIR, R et al. **Pesticide induced hematological, biochemical and genotoxic changes in fish: A review.** Agrobiological Records,2021.

TAHMINA, B et al. **Assessment of surface water quality of the Turag River in Bangladesh.** Research Journal of Chemistry and Environment,2018.

TAMATAYA, J. H. **Análise ambiental do relevo e dos recursos hídricos da Bacia do Sorocabuçu,** Ibiúna/SP, 2022.

TANAKA et al. **The impact of tropical land-use change on downstream riverine and estuarine water properties and biogeochemical cycles: a review.** Ecological Processes. (2021). <https://doi.org/10.1186/s13717-021-00315-3>

TANG et al. **Risk of pesticide pollution at the global scale.** Nat. Geosci. 14, 206–210, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00712-5>.

TAVARES, V. C. **Estimativa de erosão dos solos e sua comparação com a aptidão agrícola na microbacia do Rio Boa Vista–Queimadas/PB.** Tese de Doutorado: Universidade Federal de Pernambuco,2020.

THORSLUND, J & VLIET, M.T.H. **A global dataset of surface water and groundwater salinity measurements from 1980-2019.** Scientific Data 231,2020.

UDDIN, Md.; JEONG, Y. **Urban river pollution in Bangladesh during last 40 years: Potential public health and ecological risk, present policy, and future prospects toward smart water management.** Heliyon, 7, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06107>.

VALMORBIDA, C. **Análise dos processos erosivos após a implantação da usina hidrelétrica Foz do Chapecó com base nos relatórios enviados ao IBAMA.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Trabalho de Conclusão de Curso, 2019.

VASCO et al. **The influence of dams on ecohydrological conditions in the São Francisco River Basin, Brazil.** Ecohydrology & Hydrobiology, vol. 19, 556-565. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2019.03.004>.

VASCONCELLOS, F.D.S. et al. **Qualidade microbiológica da água do rio São Lourenço, São Lourenço do Sul, Rio Grande do Sul.** Arquivos do Instituto Biológico,2022.

VENÂNCIO, C et al. **Sensitivity of freshwater species under single and multigenerational exposure to seawater intrusion.** Philosophical Transactions of the Royal Society. 2019.

VIANA, L. F. et al. **High iron content in river waters: environmental risks for aquatic biota and human health.** An Interdisciplinary Journal of Applied Science, 2021. doi:10.4136/1980-993X.

VIEIRA, J. R. **Produção aquícola em perímetros irrigados no Baixo São Francisco.** TCC: Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Bacharelado em Engenharia de Pesca da Universidade Federal de Alagoas/Unidade Educacional Penedo,2021.

VIEIRA, J. et al. **Áreas ciliares do Baixo São Francisco: fragmentos florestais e fauna associada.** SOARES et al. O Baixo São Francisco: Características Ambientais e Sociais- Volume II. Edufal, 2022.291-313.

WHITEHEAD, P. et al. **Restoring water quality in the polluted Turag-Tongi-Balu river system, Dhaka: Modelling nutrient and total coliform intervention strategies.** Science of the Total Environment, 2018.

WILSON, I. D. **Encyclopedia of Separation Science.** Elsevier Ltd.2000

WROBEL, M.H. **Do chlorinated insecticides (aldrin and DDT) or products of their transformations (dieldrin and DDE) impair signal transfer from regulators (oxytocin and relaxin) of bovine myometrium motility in vitro?.** Environmental Research, v.167, p.234- 239, 2018

YAURI & BARBIERI. **Intrusão salina em um sistema rio – Planície de inundação tropical influenciado por macromarés – Rio Pindaré (MA).** Oecologia Australis. 2022, <https://doi.org/10.4257/oeco.2022.2602.14>

ZHAO, C.S. et al. **Quantitative assessment of the effects of human activities on phytoplankton communities in lakes and reservoirs.** Science of The Total Environment 665,2019.

APÊNDICE A
CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE PESTICIDAS

