

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Câmpus Apucarana / Londrina

THAÍS LIEMI OSHIRO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS
E SUBTERRÂNEAS POR AGROTÓXICO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO
TIBAGI**

DISSERTAÇÃO

LONDRINA
2020

THAÍS LIEMI OSHIRO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS
E SUBTERRÂNEAS POR AGROTÓXICO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO
TIBAGI**

***ANALYSIS OF POTENTIAL CONTAMINATION OF SURFACE AND
GROUNDWATER BY PESTICIDES IN THE TIBAGI RIVER HYDROGRAPHIC
BASIN***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana e Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental. Área de Concentração: Engenharias I. Linha de Pesquisa: Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Nagamine Costanzi
Coorientador: Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro

LONDRINA

2020



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS POR AGROTÓXICO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TIBAGI

por

THAÍS LIEMI OSHIRO

Dissertação de Mestrado apresentada no dia 13 de outubro de 2020, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Câmpus Apucarana e Londrina, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A mestranda foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos membros abaixo assinados. Após avaliação da Dissertação, a Banca Examinadora considerou a Dissertação aprovada. O presente termo assinado ficará depositado na Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PPGEA.

Prof. Dr. Ricardo Nagamine Costanzi - Orientador
(PPGEA UTFPR - Câmpus Londrina)

Prof. Dr. Dib Gebara - Membro Titular
(UNESP – Câmpus Ilha Solteira)

Prof. Dra. Edilaine Regina Pereira - Membro Titular
(Engenharia Ambiental UTFPR - Câmpus Londrina)

Prof. Dr. Alesandro Bail
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Ambiental

**"A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental"**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, minha gratidão à Deus e todas as bençãos dadas por ele.

Meus agradecimentos,

Ao meu orientador Prof. Ricardo Costanzi, por estar sempre me ensinando, me motivando e me apoiando a cada dia ao longo desses anos de parceria,

Ao meu co-orientador Prof. Alexei Lorenzetti, por sua dedicação e por compartilhar seus conhecimentos comigo e com os colegas do Lab – K014, Michele Oliveira, Rosecler Sccachetti, Ana Domingues e Gustavo Delfine,

Aos meus pais Akira e Regina Oshiro, pelos seus esforços, apoio e paciência comigo, por estarem sempre ao meu lado me motivando e acreditando em mim,

Às minhas irmãs Mayla e Deyse Oshiro e a todos os meus amigos, especialmente Luri Kacuta, Cesar Leiroz, Ricardo H. Bueno da Silva e Gustavo H. Pedro, pelos conselhos, apoio e por sempre estarem torcendo por mim e me dando forças pra vencer cada etapa.

Ao Laboratório Multiusuário da UTFPR (LabMult) do Campus Londrina.

Minha gratidão a cada conquista, a cada inspiração, a cada ensinamento, a cada sorriso e a cada presença que me motivam a buscar meus sonhos e que me fazem compreender que o essencial é de fato, invisível aos olhos.

Minha eterna gratidão a todos vocês!

“Já dizia algum rei da antiga

Que quando a última árvore cair e o último rio secar

Vão descobrir que dinheiro não se come.” Oriente

RESUMO

OSHIRO, T. L. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por agrotóxico na Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi. 2020. 109 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA), Campus Apucarana/Londrina, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2020.

O uso crescente e descontrolado de agrotóxicos está associado a diversos impactos negativos à saúde humana e ao meio ambiente, dentre eles estão o aumento do risco à intoxicação humana, aumento da incidência de casos de câncer, má formação de fetos, contaminação de solo e de recursos hídricos, podendo também causar impactos em organismos aquáticos. A presença de agrotóxicos em corpos hídricos torna o monitoramento de águas uma importante ferramenta para identificar locais com maiores riscos de contaminação. A partir do levantamento de informações sobre os agrotóxicos mais usados no estado do Paraná no último ano, o presente estudo buscou realizar uma avaliação preliminar do risco de contaminação dos recursos hídricos utilizando os critérios EPA e o índice de GUS para determinar o potencial contaminante dos agrotóxicos em águas subterrâneas e o método de Goss para determinar o potencial contaminante em águas superficiais. O estudo buscou também estimar a concentração de glifosato nessas águas em diferentes municípios que integram a Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi, pelo fato de ser o agrotóxico mais utilizado no mundo. Do total de 16 princípios que foram avaliados, considerando juntamente ambos os critérios EPA e GUS, a atrazina, o tebuconazol e o ciproconazol apresentaram alto potencial contaminante de águas subterrâneas. O potencial contaminante das águas superficiais determinado pelos critérios de Goss, indicaram que o paraquate e a piraclostrobina apresentam alto potencial de contaminação através do transporte associado ao sedimento, enquanto a atrazina, a piraclostrobina e o diurom apresentam alto potencial de contaminação pelo transporte dissolvido em água. As concentrações estimadas indicaram que a presença de glifosato em corpos de água subterrâneas é nula ou muito próximas de zero. Ao contrário das estimativas obtidas em relação as águas superficiais que variaram de 9,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ à 45,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$. As maiores concentrações de glifosato estimadas em águas superficiais ocorreram nos municípios de Sertanópolis, Sertaneja, Castro, Palmeira, Carambeí e Piraí do Sul. Os resultados obtidos por meio dessas ferramentas servem de alerta quanto ao risco relacionados ao uso indiscriminado de alguns agrotóxicos, ao potencial de mobilidade e a possibilidade de contaminação das águas pelos princípios ativos de agrotóxicos mais utilizados no Paraná.

Palavras-Chave: Risco. Concentração de glifosato. Recursos Hídricos.

ABSTRACT

OSHIRO, T. L. Analysis of potential contamination of surface and groundwater by pesticides in the Tibagi River Hydrographic Basin. 2020. 109 p. Dissertation (Master's Degree). Environmental Engineering Master's Program (PPGEA), Campus Apucarana/Londrina, Federal University of Technology – Paraná. Londrina, 2020.

The increasing and uncontrolled use of pesticides is associated with several negative impacts on human health and the environment, among them are the increased risk of human poisoning, increased incidence of cancer cases, malformation of fetuses, contamination of soil and water resources, and may also cause impacts on aquatic organisms. The presence of pesticides in water bodies makes water monitoring an important tool for identifying places with the greatest risk of contamination. From the survey of information on the most used pesticides in the state of Paraná in the last year, the present study sought to carry out a preliminary assessment of the risk of contamination of water resources using the EPA criteria and the GUS index to determine the contaminating potential of pesticides in groundwater and the Goss method for determining the potential contaminant in surface water. The study also estimated the concentration of glyphosate in these waters in different municipalities that make up the Tibagi River Hydrographic Basin, as it is the most widely used pesticide in the world. From the total of 16 principles that were evaluated, considering both the EPA and GUS criteria, atrazine, tebuconazole and cyproconazole showed high groundwater contaminating potential. The contaminating potential of surface waters determined by the Goss criteria, indicated that paraquat and pyraclostrobin have a high potential for contamination through transport associated with sediment, while atrazine, pyraclostrobin and diuron have a high potential for contamination through transport dissolved in water. The estimated concentrations indicated that the presence of glyphosate in groundwater bodies is zero or very close to zero. Contrary to the estimates obtained in relation to surface waters, which ranged from 9.7 µg / L to 45.9 µg / L. The highest concentrations of glyphosate estimated in surface waters occurred in the municipalities of Sertanópolis, Sertaneja, Castro, Palmeira, Carambeí and Pirai do Sul. The results obtained through these tools serve as a warning about the risk related to the indiscriminate use of some pesticides, to the potential mobility and the possibility of water contamination by the active ingredients of pesticides most used in Paraná.

Keywords: Risk. Glyphosate concentration. Water resources.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa do Brasil com número de agrotóxicos detectados na água.....	25
Figura 2 - Volume de Agrotóxicos comercializados por ano no Paraná	29
Figura 3 - Cidades Paranaenses com maior volume de Agrotóxicos comercializados em 2019.	30
Figura 4 - Uso de agrotóxicos nas principais culturas no Paraná em 2019.....	31
Figura 5 - Principais ativos em uso no Paraná em 2019.	32
Figura 6 - Comércio dos Princípios Ativos mais utilizados no Estado do Paraná de 2013 à 2019 (tonelada/ano).	33
Figura 7 - Fórmula estrutural do Glifosato.	41
Figura 8- Modelo espacial do Glifosato.	42
Figura 9 - Comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente.	49
Figura 10 - Distribuição dos Municípios segundo Bacias e Sub-Bacias Hidrográficas no Estado do Paraná.....	53
Figura 11 - Localização da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi	54
Figura 12 - Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi.....	55
Figura 13 – Limites Municipais da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi.....	56
Figura 14 - Unidades Pedológicas da Bacia do Tibagi.....	58
Figura 15 - Mapa de Declividades da Bacia do Tibagi.	60
Figura 16 - Unidades Aquíferas da Bacia do Tibagi.....	61
Figura 17 - Uso do Solo da Bacia do Tibagi.....	63
Figura 18 - Demandas por usuário em relação ao total da BHT.	64
Figura 19 – Dados levantados em relação aos Municípios da BHT.....	90
Figura 20 - Concentrações estimadas de glifosato em Águas Subterrâneas	91
Figura 21 - Concentrações de glifosato estimadas em Águas Superficiais	96

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Fatores de correção adimensionais.....	77
---------------------------------------------------	----

SUMÁRIO DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas utilizadas nos critérios de avaliação da EPA.	65
Tabela 2 - Índice de GUS associado a lixiviação de contaminantes hídricos.	67
Tabela 3 - Critérios de Goss (1992) para Avaliação do Potencial de Contaminação de Águas Superficiais.	68
Tabela 4 – Dados de Evapotranspiração (Eto) do ano de 2018 de Estações do Alto e Baixo Tibagi.	72
Tabela 5 – Evapotranspiração (Eto) considerada para o Alto e Baixo Tibagi.	73
Tabela 6 - Propriedades físico-químicas dos tipos de solos aptos utilizados nos estudos.	74
Tabela 7 - Classes de potencial de lixiviação para o Fator de Retardo (RF) Atenuação (AF).	74
Tabela 8 - Valores do coeficiente de escoamento superficial c para áreas rurais, em terras cultivadas.	77
Tabela 9 - Análise do Potencial de Contaminação de Águas Subterrâneas - Critério EPA.	79
Tabela 10 - Análise do Potencial de Contaminação de Águas Subterrâneas - Critério EPA.	80
Tabela 11 - Avaliação do Potencial de Contaminação em Água Subterrânea pelos Critérios da EPA e GUS.	81
Tabela 12 – Propriedades físico-química dos principais agrotóxicos usados no Paraná	84
Tabela 13 – Análise do Potencial de Contaminação de Águas Superficiais de acordo com os Critérios de GOSS.	85
Tabela 14 – Análise do Potencial de Contaminação de Águas Superficiais de acordo com os Critérios de GOSS.	86

LISTA DE ABREVIATURAS

A - ÁREA DE 1 HECTARE

ADAPAR – AGÊNCIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO PARANÁ

AF - FATOR DE ATENUAÇÃO

AMPA - ÁCIDO AMINOMETILFOSFÔNICO

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA

AOEL - NÍVEL ACEITÁVEL DE EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL

BD - DENSIDADE DO SOLO

BHT – BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TIBAGI

C - COEFICIENTE DE ESCOAMENTO SUPERFICIAL

CERH/PR - CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS/PARANÁ

Cf - CONCENTRAÇÃO DO AGROTÓXICO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA

COBRAPE - COMPANHIA BRASILEIRA DE PROJETOS E EMPREENDIMENTOS

D - DOSE DO AGROTÓXICO

d - PROFUNDIDADE

DRFA - DOSE DE REFERÊNCIA AGUDA

DSAST/SVS/MS – DEPARTAMENTO DE SAÚDE DO TRABALHADOR E SAÚDE AMBIENTAL/SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE/MINISTÉRIO DA SAÚDE

EEC - COMUNIDADE ECONÔMICA EUROPEIA

EPA - *ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY*

EPSPs - 5-ENOLPIRUVILCHIQUMATO 3-FOSFATO SINTASE

Eto – EVAPOTRANSPIRAÇÃO

EUA – ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA

f - FATOR DE CORREÇÃO

FC - UMIDADE NA CAPACIDADE DE CAMPO DO SOLO

FIESP - FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO

GUS - *GROUNDWATER UBIQUITY SCORE*

I.A. - INGREDIENTE ATIVO

IAEAC - *INTERNATIONAL ASSOCIATION OF ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY*

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA

IDA - INGESTÃO DIÁRIA ACEITÁVEL

IDESF - INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL DAS FRONTEIRAS

INCA - INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER

INMET - INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA

ITCG - INSTITUTO DE TERRAS CARTOGRAFIA E GEOLOGIA DO PARANÁ

IUPAC - *INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY*
K - CONSTANTE DA TAXA DE DEGRADAÇÃO DO AGROTÓXICO NO SOLO
KC - COEFICIENTE DE CULTURA
KD - COEFICIENTE DE SORÇÃO
KH - CONSTANTE DA LEI DE HENRY
KOC - COEFICIENTE DE ADSORÇÃO À MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO
L - DISTÂNCIA ATÉ O CORPO DE ÁGUA SUBTERRÂNEO
LQP - LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO PRATICÁVEL
M - MASSA PREVISTA DO AGROTÓXICO QUE CHEGA ATÉ O LENÇOL FREÁTICO
OC - FRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DO SOLO
OECD - *ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT*
ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS
P - POROSIDADE
PARA - PROGRAMA DE ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS
PH - POTENCIAL HIDROGENIÔNICO
PPDB - PESTICIDE PROPERTIES DATABASE
Q - TAXA DE RECARGA HÍDRICA LÍQUIDA
RF - FATOR DE RETARDAMENTO
SEMA - SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS
SFIL - *SIMPLIFIED FORMULA FOR INDIRECT LOADINGS CAUSED BY RUN-OFF*
SIAGRO - SISTEMA DE MONITORAMENTO DO COMÉRCIO E USO DE AGROTÓXICOS DO ESTADO DO PARANÁ
SIDRA - SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA
SIH - SISTEMA DE INFORMAÇÕES HIDROLÓGICAS
SISAGUA - SISTEMA DE INFORMAÇÃO DE VIGILÂNCIA DA QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO
SISDAGRO - SISTEMA DE SUPORTE À DECISÃO NA AGROPECUÁRIA
SUDERHSA - SUPERINTENDÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL
T $\frac{1}{2}$ - TEMPO DE MEIA-VIDA
TR - TEMPO DE PERCURSO
UE - UNIÃO EUROPEIA
UGH – UNIDADES DE GESTÃO HÍDRICA
UHGRH - UNIDADES HIDROGRÁFICAS DE GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS
US EPA - AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS
V - VOLUME DE ÁGUA
VMP - VALOR MÁXIMO PERMITIDO

WHO - *WORLD HEALTH ORGANIZATION*

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	18
2.1.	OBJETIVOS GERAIS	18
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1.	IMPACTOS DO USO DE AGROTÓXICOS À SAÚDE E AO MEIO AMBIENTE	19
3.2.	CONTAMINAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS POR AGROTÓXICOS	22
3.3.	O USO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL	27
3.4.	OS PRINCIPAIS AGROTÓXICOS USADOS NO PARANÁ	29
3.4.1.	Glifosato	33
3.4.2.	Dicloreto de Paraquate	34
3.4.3.	Atrazina	34
3.4.4.	Mancozebe	34
3.4.5.	2,4-D	35
3.4.6.	Cletodim	35
3.4.7.	Acefato	35
3.4.8.	Imidacloprido	36
3.4.9.	Tebuconazol	36
3.4.10.	Trifloxistrobina	36
3.4.11.	Picoxistrobina	37
3.4.12.	Piraclostrobina	37
3.4.13.	Ciproconazol	37
3.4.14.	Diurom	38
3.4.15.	Clorotalonil	38
3.4.16.	Bifentrina	38
3.5.	GLIFOSATO: O AGROTÓXICO MAIS USADO NO MUNDO	40
3.5.1.	História do Glifosato	40
3.5.2.	A molécula do Glifosato e mecanismos de ação	41
3.5.3.	O uso do Glifosato na agricultura brasileira	43
3.5.4.	Legislação referente ao Glifosato	45
3.5.5.	Contaminação de água pelo Glifosato	46
3.6.	COMPORTAMENTO DOS AGROTÓXICOS NO MEIO AMBIENTE	48
4.	MATERIAL E MÉTODOS	52
4.1.	ÁREA DE ESTUDO	52
4.2.	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS 65	
4.3.	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS	67
4.4.	ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE GLIFOSATO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS NO ALTO DA BACIA DO TIBAGI	70

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
	Avaliação do Risco de Contaminação em Água Subterrânea pelos Critérios da EPA e GUS....	79
5.1.	Avaliação do Potencial de Contaminação em Água Superficial pelo Método de GOSS	84
5.2.	Estimativa da concentração de glifosato nas águas subterrâneas e superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi	89
5.2.1.	Estimativa da Concentração de Glifosato em Água Subterrânea	89
5.2.2.	Estimativa da Concentração de Glifosato em Água Superficial	95
6.	CONCLUSÃO.....	100
	REFERÊNCIAS	102

1. INTRODUÇÃO

O uso crescente de agrotóxicos na agricultura traz benefícios excepcionais em termos de aumento na produção agrícola e, conseqüentemente, ganhos econômicos (RUBÍ-JUÁREZ et al, 2016). No entanto, o uso de agrotóxicos na agricultura pode causar contaminação do solo e de águas superficiais e subterrâneas (DELMONICO et al., 2014).

Há relatos da presença de agrotóxicos em estações de tratamento de esgoto e água; os processos convencionais de tratamento não são capazes de remover totalmente os compostos presentes no efluente (MELO, 2018), sendo necessário o uso de tecnologias avançadas para alcançar a potabilização da água.

De acordo com a Agência Pública/Repórter Brasil (2019), da análise de dados de 2014 a 2017, referente ao monitoramento dos 27 agrotóxicos obrigatoriamente a serem testados por lei em águas de abastecimento, das 2.300 cidades brasileiras analisadas, empresas de abastecimento de 1.396 municípios do Brasil detectaram todos os 27 agrotóxicos. No Paraná, 326 cidades detectaram todos os 27 agrotóxicos na água.

Além dos riscos de contaminação do solo e da água, o uso indiscriminado de agrotóxicos está associado ao aumento do risco à intoxicação humana, aumento da incidência de casos de câncer, infertilidade, má formação de fetos.

O Brasil é considerado o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, o Paraná está entre os 3 estados que se destacam com maior uso de agrotóxicos no país. Dentre os princípios ativos mais utilizados no Paraná estão o Equivalente ácido de Glifosato, Glifosato Potássico, Paraquate, Glifosato, Atrazina, Mancozebe e o 2,4-D.

O glifosato é um dos herbicidas organofosforados que tem sido amplamente utilizado no mundo (LAN et al., 2013). Diante disto, tem sido alvo de diversos estudos, dentre os quais se detectou a presença do agrotóxico em alimentos, em fontes de água, na urina de trabalhadores, além de ser associado à diversas doenças, como infertilidade, a impotência, abortos, malformações, neurotoxicidade, desregulação hormonal, efeitos sobre o sistema imunológico e, no ano de 2015, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classificou o glifosato como “provavelmente carcinogênico para humanos”.

De modo geral, os agrotóxicos são extremamente perigosos para o meio ambiente e para a saúde humana e, portanto, sua ocorrência em solos e águas subterrâneas ou superficiais deve ser evitada.

O monitoramento da água para consumo humano é essencial e pode até se tornar uma ferramenta primordial para auxiliar na prevenção de doenças decorrentes da contaminação por agrotóxicos, além de servir como um indicativo de poluição ambiental de águas (DA SILVA & MILHOME, 2019).

Considerando que o estado do Paraná está dividido em 16 bacias hidrográficas, sendo a Bacia Hidrográfica do rio Tibagi (BHT) equivalente a 13% de seu território, dividida em Alto e Baixo Tibagi, e diante dos diversos impactos dos agrotóxicos à saúde e ao meio ambiente, o presente estudo buscou realizar um diagnóstico preliminar do risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas pelos principais agrotóxicos utilizados no Estado do Paraná por meio das ferramentas GOSS, EPA e GUS, além de estimar a concentração de glifosato presente nas águas superficiais e subterrâneas de municípios que integram a Bacia Hidrográfica do rio Tibagi.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho é realizar uma avaliação preliminar do risco de contaminação de águas subterrâneas e superficiais pelos agrotóxicos mais utilizados no estado do Paraná e estimar a concentração de glifosato nessas águas em diferentes municípios da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Levantar dados referente aos principais princípios ativos comercializados recentemente no Estado do Paraná e as quantidades comercializadas em Municípios que integram a Bacia Hidrográfica do rio Tibagi;
- Avaliar o potencial contaminante das águas subterrâneas pelos princípios ativos através das variáveis e critérios dos modelos EPA e GUS;
- Avaliar o potencial contaminante de águas superficiais pelos princípios ativos através do modelo GOSS;
- Estimar a concentração de glifosato nas águas superficiais e subterrâneas de Municípios que integram a Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. IMPACTOS DO USO DE AGROTÓXICOS À SAÚDE E AO MEIO AMBIENTE

O uso crescente e descontrolado de agrotóxicos acarreta diversos impactos negativos à saúde e ao meio ambiente, dentre os impactos do uso indiscriminado de agrotóxicos estão o aumento do risco à intoxicação humana, aumento da incidência de casos de câncer, má formação de fetos, contaminação de solo e água.

De acordo com Da Silva & Milhome (2019), o risco de contaminação por agrotóxicos tem causado preocupações desde a introdução desses produtos para o controle de pragas na agricultura. No entanto, somente nos últimos anos, que o monitoramento desses resíduos em água e alimentos vem sendo proporcionado devido aos avanços tecnológicos de análises.

Ao ser ingerido, os agrotóxicos geram uma carga cumulativa desses ativos, causando danos ao organismo que, muitas vezes são irreversíveis, visto que podem ser neurológicos, câncer, endócrinas, entre outros (LOPES & NASCIMENTO, 2020).

Em 2016, o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA, coordenado pela Anvisa em conjunto com os órgãos estaduais e municipais de vigilância sanitária e laboratórios estaduais de saúde pública, elaborou um relatório apresentando os resultados do monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos coletados de 2013 a 2015 (ANVISA, 2016).

As amostras de alimentos de origem vegetal analisadas eram provenientes de estabelecimentos varejistas localizado nas capitais de todo território nacional, onde que 42% das amostras não apresentaram resíduos de agrotóxicos, 38,3% apresentaram resíduos de agrotóxicos dentro do Limite Máximo de Resíduos estabelecido pela Anvisa, 3 % apresentaram concentração de resíduos acima do limite e 18,3% das amostras continham resíduos de agrotóxicos não autorizados para a cultura (ANVISA, 2016).

Segundo Vasconcelos (2018),

Relatório divulgado no ano passado por especialistas da Organização das Nações Unidas (ONU) estimou que cerca de 200 mil pessoas morrem anualmente no mundo vítimas de envenenamento agudo por agrotóxicos

– basicamente trabalhadores rurais e moradores do campo. No Brasil, 84,2 mil pessoas sofreram intoxicação após exposição a defensivos agrícolas entre 2007 e 2015, uma média de 25 intoxicações por dia, conforme dados do Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos 2018, elaborado pelo Ministério da Saúde. Pesquisas sugerem que a exposição de trabalhadores rurais a defensivos agrícolas aumenta o risco do surgimento de diversas formas de câncer, além de distúrbios hormonais e malformações gestacionais. Já estudos associando o consumo de alimentos com resíduos de agrotóxicos ao câncer e a outras doenças são menos conclusivos.

De acordo com o Plano Nacional de Saúde (2020-2023) elaborado pelo Ministério da Saúde (2020), foram notificados 304.384 casos confirmados de intoxicações exógenas no Brasil entre os anos de 2016 a 2018, estas podem ser definidas como a consequência clínica e/ou bioquímicas da exposição a substâncias químicas encontradas no ambiente, com destaque para os agrotóxicos pela magnitude dos casos de intoxicações, com 26.668 casos notificados mesmo período (2016 a 2018) (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2020).

A exposição humana aos agrotóxicos pode ocorrer por mais de uma via de forma simultânea, o que configura uma exposição múltipla. Sendo assim, um trabalhador rural pode ser exposto tanto durante a aplicação do agrotóxico em dada cultura, quanto pelo consumo de alimentos ou água contaminados; da mesma forma, populações que moram próximas a áreas cultivadas com agrotóxicos podem consumir água ou alimentos contaminados, como também inalar a substância que eventualmente esteja no ar, além disso, um mesmo indivíduo pode ser exposto a mais de um tipo de agrotóxico, o que configura uma situação preocupante de exposição (FERNANDES NETO & SARCINELLI, 2009).

Essa exposição e interação humana com diversas substâncias químicas presentes no ambiente é preocupante, visto que as intoxicações têm apresentado um padrão crescente no país, com um incremento de 49,3% na incidência de casos dentre os anos de 2016 a 2018 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2020).

As intoxicações crônicas podem afetar toda a população, estas ocorrem devido a exposição múltipla aos agrotóxicos, da presença de resíduos de agrotóxicos em alimentos e no ambiente, causando efeitos adversos que podem aparecer ao longo do tempo como a infertilidade, a impotência, abortos, malformações, neurotoxicidade, desregulação hormonal, efeitos sobre o sistema imunológico e câncer. Enquanto as intoxicações agudas por agrotóxicos afetam,

principalmente, pessoas expostas de forma ocupacional, apresentando efeitos como irritação da pele e olhos, coceira, cólicas, vômitos, diarreias, espasmos, dificuldades respiratórias, convulsões e morte (INCA, 2015).

Os efeitos dos agrotóxicos na saúde podem resultar em alergias com efeitos na pele, olhos, sistema nervoso, cardiovascular, distúrbios gastrintestinais, respiratórios, endócrinos, reprodutivos e neurotoxicidade, mortes acidentais, suicídios, além disso, há evidências de que os agrotóxicos podem afetar o sistema imunológico e alguns podem causar câncer (WHO, 2010).

Devido a essas diversas formas de exposição, níveis baixos de agrotóxicos persistentes ou seus metabólitos podem ser encontrados em tecidos biológicos de grande parte da população, principalmente em indivíduos mais sensíveis aos efeitos deletérios da exposição, como crianças, idosos, fetos em desenvolvimento e os imunossuprimidos (BLAIR et al., 2014).

No que se refere especificamente aos riscos para a saúde humana, o Instituto Nacional do Câncer (INCA) já alertou a sociedade brasileira para o fato de que, considerando o potencial cancerígeno (em longo prazo) e intoxicante (em curto prazo), a atitude mais adequada é evitar o uso de agrotóxicos. Destacou, ainda, que proteções individuais ou barreiras locais não impedem que a substância atinja lençóis freáticos e atue em áreas muito distantes da original (DSAST, nd).

Em pesquisa realizada por Lopes & Albuquerque (2018) em uma base de dados científico no período de 2011 a 2017 acerca dos malefícios para a saúde humana e ambiental da exposição aos agrotóxicos, demonstram importante interferência dos agrotóxicos no equilíbrio do ecossistema e, conseqüentemente, na vida animal e humana, tais impactos vão desde a alteração da composição do solo, passando pela contaminação da água e do ar, podendo interferir nos organismos vivos terrestres e aquáticos, alterando sua morfologia e função dentro do ecossistema. A alteração do ecossistema e da morfologia de muitos animais e vegetais usados na alimentação humana também pode interferir negativamente na saúde humana.

É essencial a realização de estudos sobre os efeitos da exposição crônica e simultânea a diversos agrotóxicos, além de estudos sobre os nexos de determinação estrutural do uso dos venenos e suas conseqüências (LOPES & ALBUQUERQUE, 2018).

3.2. CONTAMINAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS POR AGROTÓXICOS

Os agrotóxicos podem contaminar reservatórios de água, rios, recursos hídricos e bacias fluviais, podendo causar impactos nos organismos aquáticos. Algumas substâncias que foram proibidas no Brasil há décadas ainda estão sendo detectadas em amostras de água, poços e mananciais. Contaminações recentes por agrotóxicos foram detectadas em lagos urbanos, com intensa atividade agrícola, e até mesmo na água da chuva, em regiões de produção de soja, foi detectada a presença de diferentes agrotóxicos (LEONEL, 2019).

Fatores naturais, como os geológicos e climáticos, e fatores antrópicos interferem na qualidade da água subterrânea; a atividade antrópica pode prejudicar a qualidade natural da água subterrânea por meio da infiltração de substâncias poluentes sobrepostas nas zonas de recarga, como por exemplo, o vazamentos de tanques aéreos ou subterrâneos de armazenamento de substâncias potencialmente nocivas, lixões e aterros sanitários, assim como também pode ocorrer devido a aplicação de fertilizantes e defensivos agrícolas (INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ; GOVERNO DO ESTADO ; COBRAPE, 2013).

O cultivo e manejo do solo exercem grande influência na qualidade das águas subterrâneas e nas taxas de recarga de aquíferos, sendo que algumas práticas agrícolas podem causar contaminação difusa por nutrientes e agrotóxicos, principalmente em áreas com solos de pouca espessura, muito poroso e/ou textura arenosa, podendo ocasionar um aumento da salinidade das águas (FOSTER & HIRATA, 1993).

Segundo Milhome et al. (2009), alguns tipos de agrotóxicos, ao permanecerem no ambiente ou atingirem o meio aquático, oferecem riscos para espécies animais por sua toxicidade e possibilidade de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar. Pelo fato de os agrotóxicos pertencerem a famílias de substâncias de estruturas químicas muito diferentes, os efeitos ecotoxicológicos e toxicológicos a longo prazo são pouco conhecidos, pois isso dificulta a generalização dos efeitos, inclusive para agrotóxicos de um mesmo grupo químico, sendo necessário considerar cada caso particularmente.

Spadotto et al. (2004) explanam que os agrotóxicos são moléculas sintetizadas para afetar determinadas reações bioquímicas de insetos, microrganismos, animais e plantas que se quer controlar ou eliminar.

No entanto, o efeito pode atingir não só o organismo que se espera controlar, como também outros seres do ambiente pelo fato de determinados processos bioquímicos serem comuns a todos os seres vivos.

A introdução de agrotóxicos pode provocar perturbações ou impactos, exercendo uma pressão de seleção nos organismos e alterando a dinâmica bioquímica natural, acarretando mudanças na função do ecossistema.

Os efeitos ambientais de um agrotóxico dependem da sua ecotoxicidade a organismos terrestres e aquáticos, assim como da sua toxicidade ao ser humano; dependendo diretamente das concentrações atingidas nos diferentes compartimentos ambientais (solo, água, planta e atmosfera) que, por sua vez, dependem do modo e das condições de aplicação, da quantidade ou dose utilizada e do comportamento e destino do agrotóxico no meio ambiente (SPADOTTO et al., 2004).

Os recursos hídricos agem como integradores dos processos biogeoquímicos de qualquer região. Sendo assim, quando os agrotóxicos são introduzidos, os recursos hídricos, sejam superficiais ou subterrâneos, aparecem como o principal destino final dos agrotóxicos (FERRAZ ,1996).

O potencial contaminante dos agrotóxicos e a sua presença nos mananciais em decorrência do uso indiscriminado, podem trazer dificuldades para o tratamento da água em virtude da necessidade de tecnologias mais complexas do que aquelas normalmente usadas para a potabilização (FERNANDES NETO & SARCINELLI, 2009), o que causa preocupação não só em relação aos impactos ao meio ambiente como também em relação aos riscos que envolvem à saúde humana.

A partir da análise de dados provenientes do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA) do Ministério da Saúde, a Agência Pública, Repórter Brasil e a organização suíça Public Eye de forma conjunta elaboraram um mapa no ano de 2018 com os dados de agrotóxicos detectados na água que abastece mais de 2.300 cidades relativos aos anos de 2014 a 2017, com isso, é possível visualizar quantas das 27 substâncias

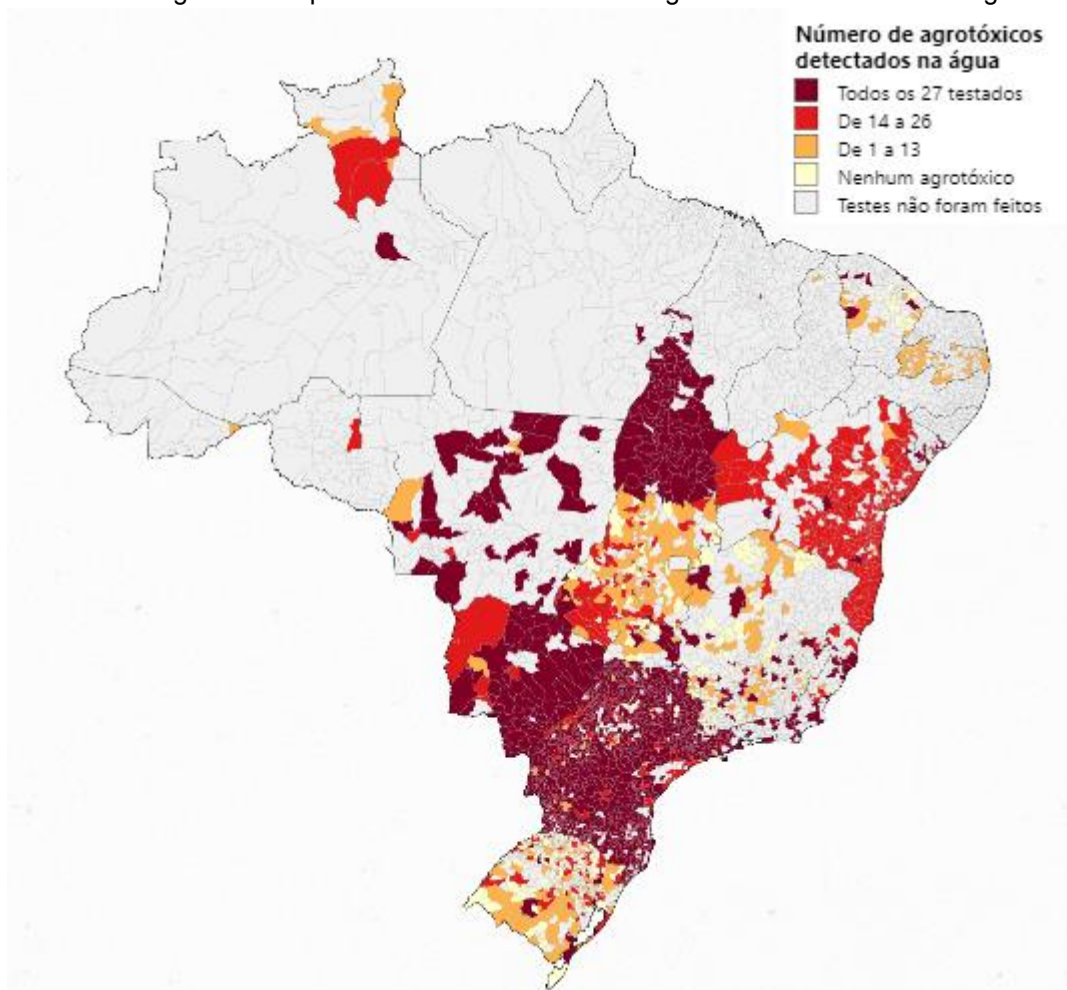
monitoradas foram detectadas acima dos limites legais na água em cada uma das cidades.

De acordo com a Agência Pública/Repórter Brasil (2019), entre 2014 a 2017, empresas de abastecimento de 1.396 municípios do Brasil detectaram todos os 27 agrotóxicos que são obrigados por lei a testar, nos quais, 16 são classificados pela Anvisa como extremamente ou altamente tóxicos e 11 estão associados ao desenvolvimento de doenças crônicas como câncer, malformação fetal, disfunções hormonais e reprodutivas. Do total desses 27 agrotóxicos na água dos brasileiros, 21 estão proibidos na União Europeia devido aos riscos que oferecem à saúde e ao meio ambiente.

As análises dos dados realizadas em conjunto, revelaram o aumento da contaminação da água, no ano de 2014, 75% dos testes detectaram agrotóxicos, em 2015 subiu para 84%, em 2016 para 88% e no ano de 2017 chegou a 92%.

No Paraná, 326 cidades detectaram todos os 27 agrotóxicos na água, no estado de São Paulo e Santa Catarina foram detectados em 504 e 228 cidades, respectivamente (Figura 1).

Figura 1 - Mapa do Brasil com número de agrotóxicos detectados na água.



Fonte: Detecção e concentração de agrotóxicos de 2014 a 2017 de acordo com dados de Controle do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA), do Ministério da Saúde. O mapa foi construído a partir de dados obtidos em abril de 2018 e não reflete atualizações feitas desde então. Disponível em: <<https://portrasdoalimento.info/agrotoxico-na-agua/>>

O Ministério da Saúde, por meio da Nota Informativa Nº 50/2019-DSAST/SVS/MS de maio de 2019, prestou esclarecimentos sobre riscos à saúde decorrentes da presença de agrotóxicos na água para consumo humano no Brasil, no qual afirma que a exposição humana aos agrotóxicos pode ocorrer de diversas maneiras, dentre elas, o contato direto devido a sua manipulação, a circulação ou realização de atividades de trabalho em áreas vizinhas aos locais onde se faz a manipulação dessas substâncias, e até mesmo pelo consumo de água ou alimentos contaminados.

O monitoramento químico da água para consumo humano faz-se necessário e pode até se tornar uma ferramenta primordial para a prevenção de

possíveis doenças advindas da contaminação por agrotóxicos, além de ser também um indicativo de poluição ambiental, visto que as águas captadas para consumo provém das águas superficiais (DA SILVA & MILHOME, 2019).

3.3. O USO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL

Os agrotóxicos também são conhecidos como pesticidas, agroquímicos e defensivos fitossanitários ou agrícolas (VASCONCELOS, 2018).

A Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89 considera agrotóxico e afins como:

- a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos;
- b) substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

Somente no ano de 2019, o Brasil aprovou o registro de cerca de 500 agrotóxicos, maior número de registros documentados pelo Ministério da Agricultura (DE OLIVEIRA & TOOGE, 2019).

Recentemente, em 2020 foram liberados no Brasil mais de 100 agrotóxicos, o que acabou chamando atenção e trazendo à tona diversos questionamentos não só no país, como também no exterior. Os agrotóxicos foram liberados como uma estratégia de redução de custos de produção, com isso, entraram em circulação produtos novos, produtos que anteriormente não eram permitidos e também, produtos genéricos (GILSON et al., 2020).

O emprego em larga escala de agrotóxicos ocorre pelo fato de ser um país tropical, ou seja, a agricultura brasileira não conta com o período de inverno para interromper o ciclo das pragas, como ocorre em países de clima temperado; além disso, houve o aumento do uso desses produtos devido a expansão da produção agrícola e da expansão da monocultura, sistema que altera o equilíbrio do ecossistema e afeta a biodiversidade, favorecendo o surgimento de pragas e doenças (VASCONCELOS, 2018).

Além disso, as pragas agrícolas possuem capacidade de desenvolver resistência aos agrotóxicos aplicados, que, conseqüentemente perdem gradativamente sua eficácia, levando os agricultores a aumentar as doses aplicadas e/ou recorrer a novos produtos (DSAST, nd).

Outro fato que contribui para colocar o Brasil no ranking do consumo de agrotóxicos foi a liberação do uso de sementes transgênicas no país, uma vez que

o cultivo de sementes geneticamente modificadas exige o uso de grandes quantidades de agrotóxicos (INCA, 2015).

Desde o ano de 2008, o Brasil vem sendo considerado líder mundial em consumo de agrotóxicos e ganhando destaque na importação destes produtos. A região oeste do Paraná se sobressai na importação de agrotóxicos de uso proibido. Pois, o contrabando de agrotóxicos vem se tornando expressivo na fronteira-Sul do Brasil, devido a facilidade de acesso a esses produtos em países vizinhos com destaque para o município de Foz do Iguaçu-PR, que sedia um ponto estratégico entre criminosos, pelo fato de fazer fronteira com países como Argentina e Paraguai (BASTOS & ESQUIVEL, 2017).

O Instituto de Desenvolvimento Econômico e Social das Fronteiras (IDESF) aponta que 20% dos agrotóxicos vendidos no Brasil são de origem ilegal, contudo a Federação das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP) estima que o número chegue a 24% (GIMENES, 2020).

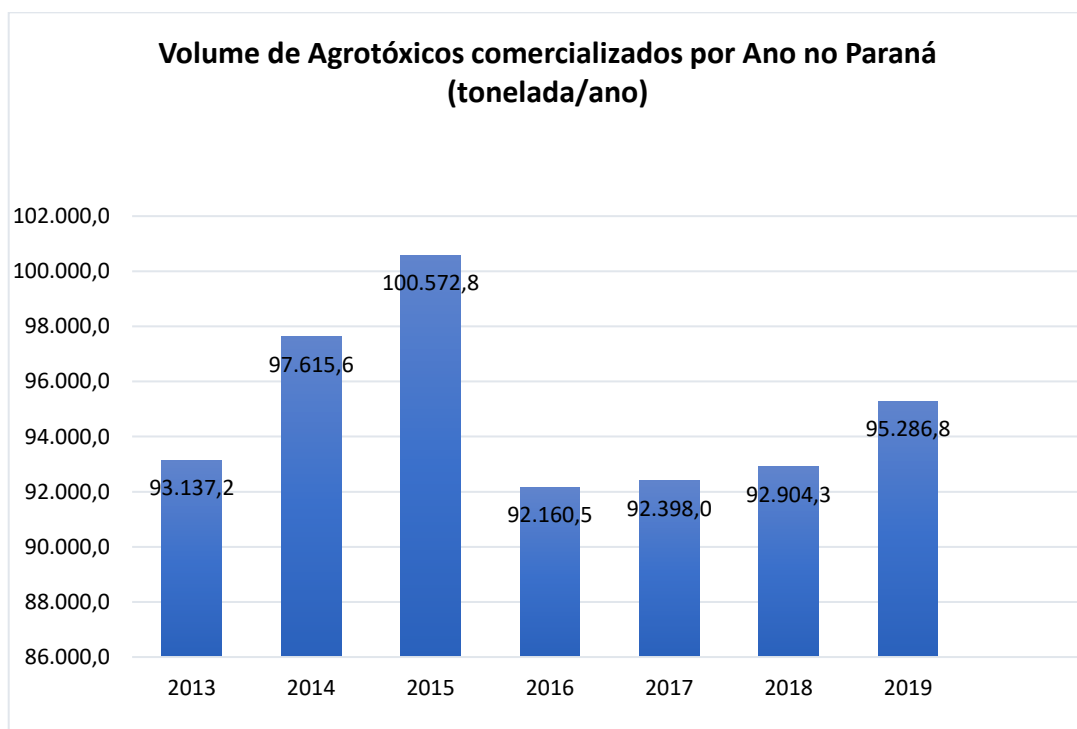
Até o mês de julho de 2019, 425 ingredientes ativos tinham uso autorizado e 2.356 produtos estavam liberados para comercialização no país. Dentre os agrotóxicos aprovados em 2019, 118 (41%) são classificados como extrema ou altamente tóxicos e 32% não são permitidos na União Europeia (DAMASIO, 2019).

Os ingredientes ativos que lideram o ranking dos mais utilizados em território brasileiro no ano de 2017 estão o Glifosato (173.150,75 toneladas), 2,4-D ou ácido diclorofenoxiacético (57.389,35 toneladas), Maconzebe (30.815,09 toneladas), Acefato (27.057,66 toneladas), Atrazina (24.730,90 toneladas), Paraquate (11.756,39 toneladas) e Imidacloprido (9.364,57 toneladas.) (FERNANDES et al., 2020).

3.4. OS PRINCIPAIS AGROTÓXICOS USADOS NO PARANÁ

No ano de 2019, foram comercializados um total de 95.286,8 toneladas de agrotóxicos no estado do Paraná. Na Figura 2 são apresentados dados da quantidade de agrotóxicos comercializados no Estado de 2013 a 2019.

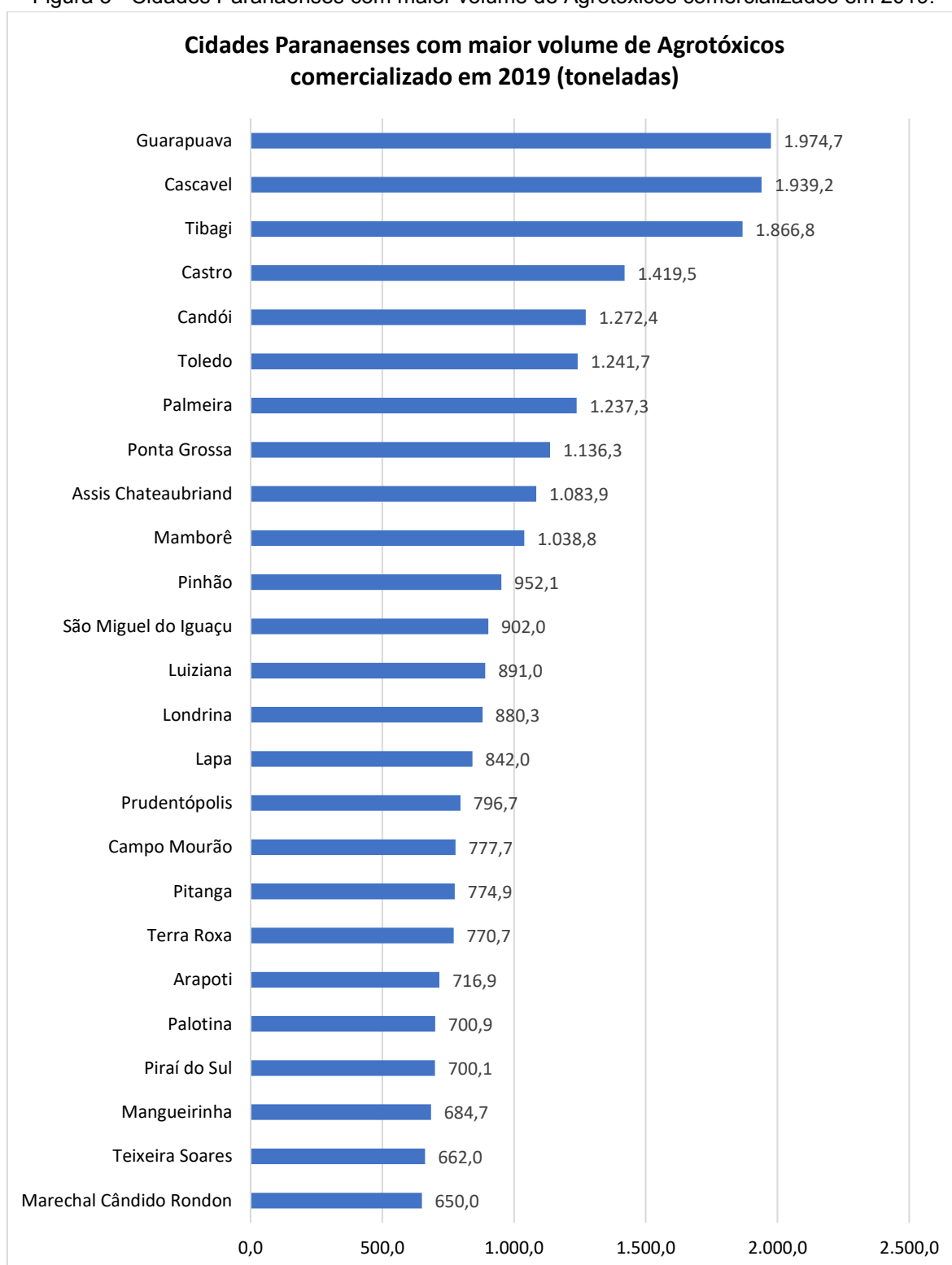
Figura 2 - Volume de Agrotóxicos comercializados por ano no Paraná



Fonte: SIAGRO, 2020.

Dentre os 399 municípios no estado do Paraná, se destacam com maior volume de agrotóxicos comercializados no ano de 2019: Guarapuava, Cascavel e Tibagi, respectivamente (Figura 3).

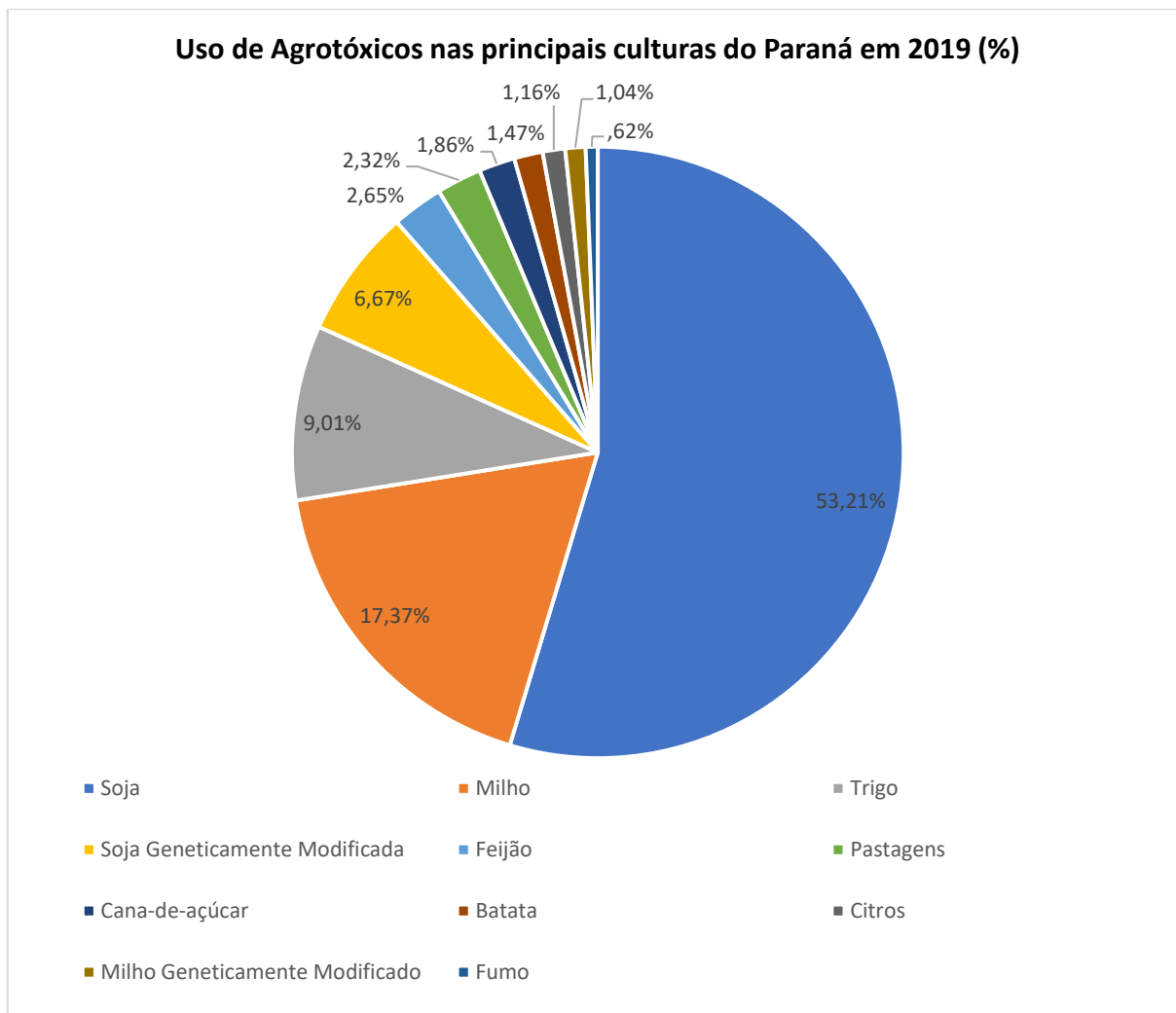
Figura 3 - Cidades Paranaenses com maior volume de Agrotóxicos comercializados em 2019.



Fonte: SIAGRO, 2020.

Dentre as principais culturas do Paraná, as que mais se destacam pelo uso de agrotóxicos são a soja com cerca de 53%, o milho com cerca 17%, o trigo com 9% e a soja geneticamente modificada com 6,67% (Figura 4).

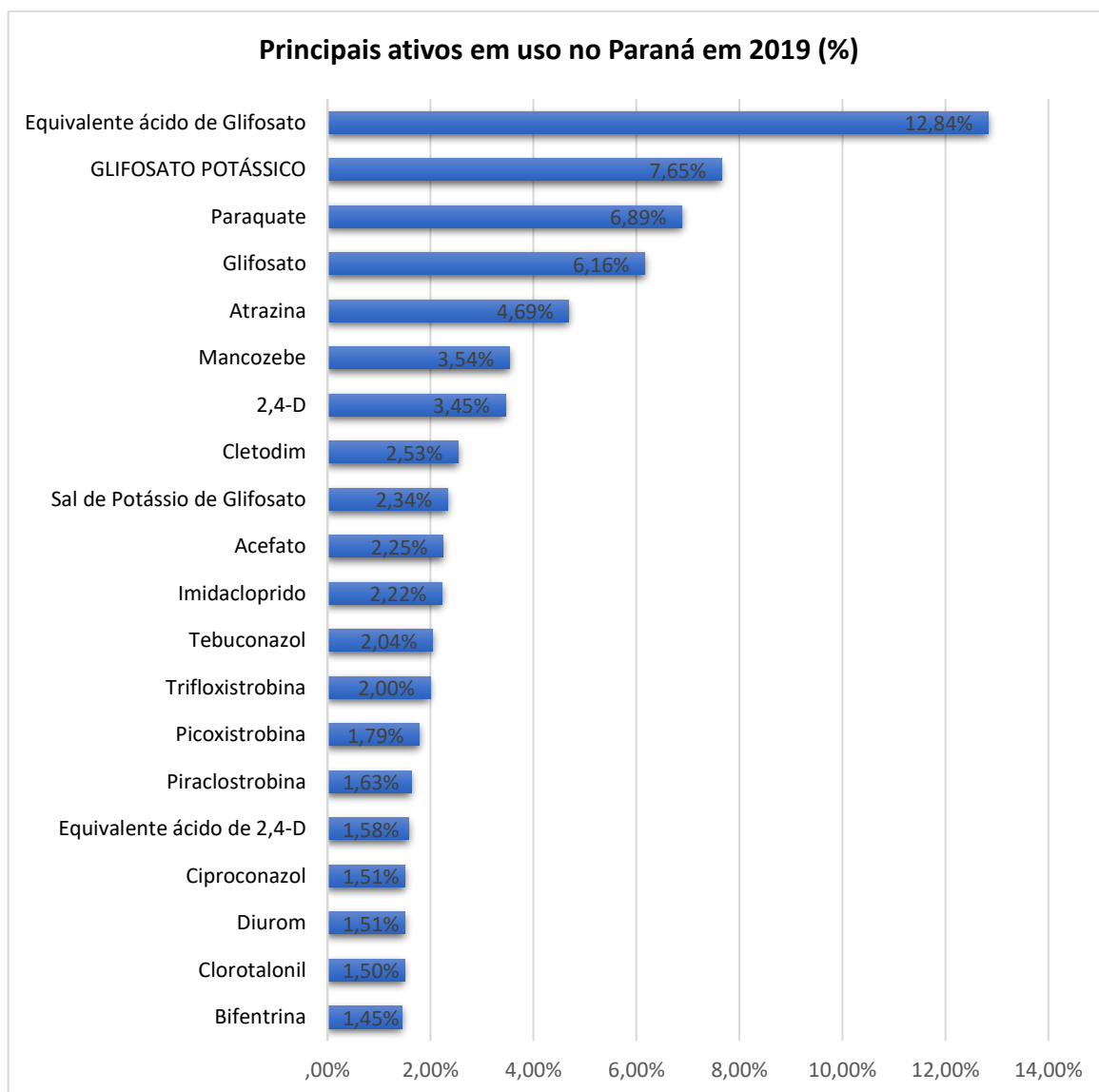
Figura 4 - Uso de agrotóxicos nas principais culturas no Paraná em 2019.



Fonte: SIAGRO, 2020.

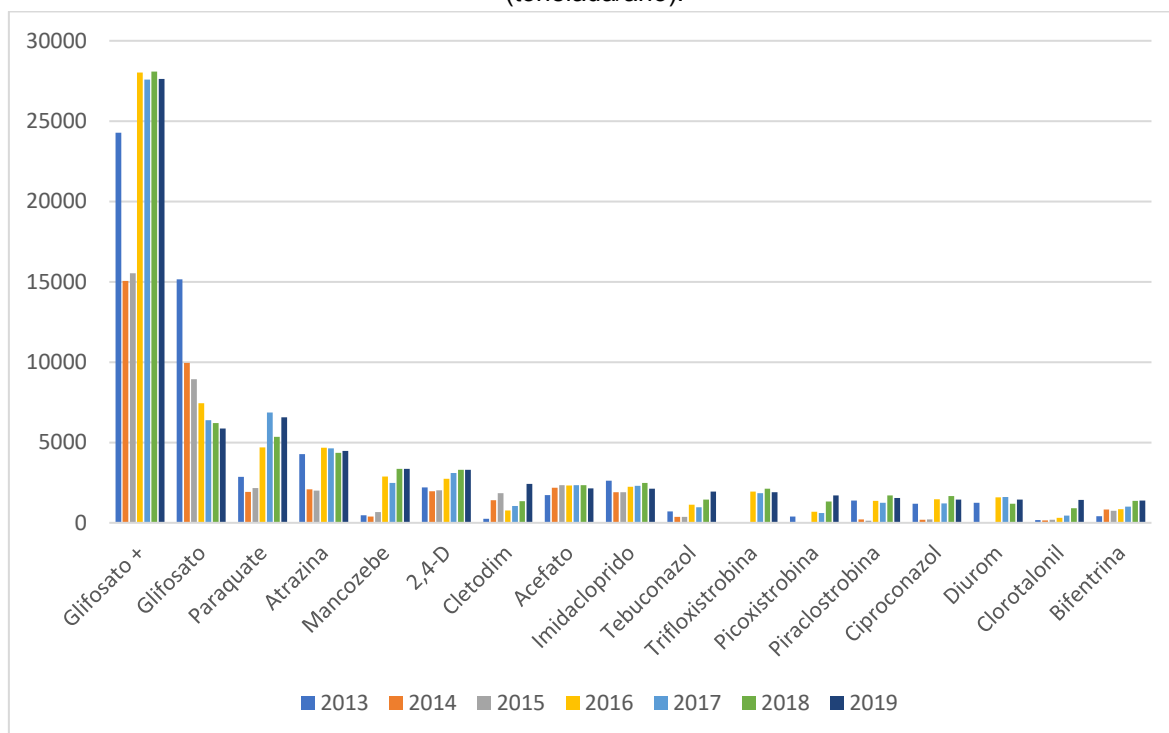
Dentre 293 princípios ativos disponíveis na lista de dados do SIAGRO (2020), referente ao comércio no ano de 2019 no Paraná, se destacam entre os principais ativos utilizados o Equivalente ácido de Glifosato, Glifosato Potássico, Paraquate, Glifosato, Atrazina, Mancozebe e o 2,4-D (Figura 5).

Figura 5 - Principais ativos em uso no Paraná em 2019.



A partir dos dados do SIAGRO (2020), pode-se comparar o volume comercializado dos principais ativos de 2013 a 2019, conforme Figura 6. O Glifosato+ representa a soma dos princípios a base de glifosato: Equivalente Ácido de Glifosato, Glifosato Potássico, Glifosato, Sal de Potássio de Glifosato.

Figura 6 - Comércio dos Princípios Ativos mais utilizados no Estado do Paraná de 2013 à 2019 (tonelada/ano).



Fonte: Adaptado ADAPAR, 2020.

3.4.1. Glifosato

O Glifosato é utilizado para matar as plantas silvestres que estão na área antes do plantio de uma safra, mas também pode ser utilizado durante todo o ciclo de plantas transgênicas. É considerado por muitos agrônomos o mais eficaz dentre os produtos de sua categoria (herbicida) e pode controlar mais de 150 espécies de plantas daninhas, em diversas culturas. Seu uso é autorizado no plantio de algodão, ameixa, arroz, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, coco, feijão, fumo, maçã, mamão, milho, nectarina, pastagem, pera, pêsego, seringueira, soja, trigo e uva (TOOGE, 2019).

Pelo fato das ervas daninhas também aumentaram a resistência ao agrotóxico, o glifosato vem sendo misturado a outros agrotóxicos para melhorar seu desempenho.

3.4.2. Dicloreto de Paraquate

O paraquate, como é mais conhecido pelos agricultores, é da mesma classe que o glifosato (herbicida). Comum na produção de soja, é usado para secar as plantas e vagens do grão, a fim de deixar a lavoura uniforme para a colheita (a chamada dessecação). Também tem autorização para as culturas de algodão, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, citros, feijão, maçã, milho e trigo (TOOGE, 2019).

Este ingrediente ativo será proibido no Brasil a partir de 22 de setembro de 2020, em decorrência de reavaliação toxicológica realizada pela Anvisa, conforme dispõe a Resolução RDC nº 177, de 21 de setembro de 2017, publicada no Diário Oficial da União de 22 de setembro de 2017. A reavaliação técnica do produto entendeu que ele oferece riscos de mutação genética e mal de Parkinson para quem manipula o agrotóxico.

3.4.3. Atrazina

É um herbicida pré-emergente e pós-emergente precoce, recomendado no controle das plantas daninhas anuais que infestam as culturas de cana-de-açúcar, milho e sorgo (grão usado em ração para gado) (AGROLINK, 2020).

É um herbicida muito comum na produção de milho e, assim como o 2,4-D, atua para controle de um grupo de ervas daninhas. É um agrotóxico mais barato e, com a perda de eficiência do glifosato, acabou sendo mais utilizado no país. Foi banido na União Europeia porque estudos do bloco não conseguiram comprovar que o ingrediente ativo não contamina os lençóis freáticos. Pesquisas associaram o agrotóxico a impactos no sistema reprodutivo em população de sapos (TOOGE, 2019).

3.4.4. Mancozebe

É um fungicida da década de 1940, que voltou a ser muito utilizado para controlar uma das principais doenças da soja: a ferrugem asiática, que além de prejudicar a formação da planta e dos grãos, já causou prejuízos bilionários à atividade. Ele é misturado com produtos mais modernos para garantir a efetividade

de produtos mais novos que foram perdendo a eficácia contra doenças. Porém, a dose usada precisa ser maior do que a dos agrotóxicos mais modernos (TOOGE, 2019).

O mancozebe pode ser usado nas culturas de arroz, banana, batata, feijão, soja, tomate, citrus, maçã, uva (NORTOX, 2019).

3.4.5. 2,4-D

É um herbicida que tem modo de ação diferente do glifosato, pois ele controla apenas um grupo de plantas daninhas. É um dos mais vendidos porque, quando misturado ao glifosato, consegue aumentar a eficiência em plantas que ganharam resistência, como a buva, espécie invasora comum nas culturas da soja e do feijão (TOOGE, 2019).

O 2,4-D pode ser utilizado para aplicação no controle de plantas daninhas que infestam as culturas de trigo, milho, soja, arroz (irrigado e de sequeiro), aveia, sorgo, cana-de-açúcar, café e pastagem de braquiária (AGROLINK, 2020).

3.4.6. Cletodim

É um herbicida sistêmico e seletivo para as culturas indicadas. O produto é recomendado para controle de gramíneas em pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, alho, batata, café, cebola, cenoura, feijão, fumo, mandioca, melancia, soja e tomate, para aplicação na pós-emergência destas culturas, bem como na aplicação em pré-emergência das culturas de milho e trigo (NORTOX, 2017).

Também pode ser utilizado na pré-emergência nas culturas de arroz, aveia, centeio, cevada, milho, trigo e tritcale, e na pré-emergência e pós-emergência nas culturas de eucalipto e pinus. Pode ser aplicado como maturador na cultura de cana-de-açúcar (ANVISA, nd).

3.4.7. Acefato

É um inseticida que tem um grande poder de ação e pode matar muitas espécies. É muito utilizado no controle de percevejo, um inseto sugador que diminui muito a produtividade nas culturas de grãos, em especial a soja, e o bicudo do

algodoeiro, uma das principais pragas do algodão. O acefato pode ser aplicado na produção de algodão, feijão, soja, tomate (somente fins industriais). A aplicação do produto ficou mais restrita desde 2013, podendo somente ser feita por máquinas e não pode ocorrer em ambientes fechados, como estufas (TOOGE, 2019; NORTOX, 2019).

O acefato foi banido na União Europeia, visto que estudos relacionaram o produto à perda de fertilidade masculina. Além disso, a UE argumentou que seu resíduo pode causar morte de aves e espécies marinhas, como anfíbios e peixes (TOOGE, 2019).

3.4.8. Imidacloprido

É um inseticida mais recente que o acefato, faz parte de um grupo químico chamado neoneotinóides, derivados da nicotina, que está associado a morte e ao desaparecimento de abelhas. É utilizada no controle de pragas importantes da cultura da soja, como mosca branca e percevejo, mas produtores de uma grande diversidade de culturas podem usá-lo para controlar formigas e outras moscas, por exemplo (TOOGE, 2019).

O imidacloprido pode ser aplicado também nas culturas de algodão, arroz, arroz irrigado, batata, cana-de-açúcar, citros, feijão, fumo, milho, soja, tomate e trigo, apresentando controle para os alvos biológicos que causam consideráveis danos à produção destas culturas (NORTOX, 2019).

3.4.9. Tebuconazol

É um fungicida muito utilizado na produção de cereais, como o trigo, no controle de doenças como a ferrugem e a mancha-amarela. O tebuconazol tem autorização para ser utilizado em 74 culturas, como arroz, feijão, alface, pepino, pimentão, cevada, maçã, trigo e uva (TOOGE, 2019).

3.4.10. Trifloxistrobina

É um fungicida de aplicação foliar nas culturas de abacaxi, abóbora, abobrinha, acelga, acerola, alface, algodão, alho, almeirão, ameixa, amendoim, arroz, aveia, banana, batata, berinjela, beterraba, brócolis, café, caqui, cana-de-

açúcar, cebola, cenoura, cevada, chicória, chuchu, citros, couve, couve-de-bruxelas, couve chinesa, couveflor, eucalipto, feijão, girassol, goiaba, inhame, jiló, maçã, mamão, mandioca, mandioquinha-salsa, manga, maracujá, maxixe, melancia, melão, milho, morango, mostarda, nabo, nectarina, nêspera, pepino, pera, pêssego, pimentão, rabanete, repolho, seriguela, soja, tomate, trigo e uva (ANVISA, nd).

3.4.11. Picoxistrobina

É um fungicida de aplicação foliar na cultura de algodão, arroz, batata, café, cana-de-açúcar, feijão, maçã, milho, soja, tomate e trigo. É utilizado em aplicação em pós-colheita (imersão de frutos) nas culturas de mamão, manga e melão (ANVISA, nd).

A picoxistrobina é utilizado juntamente com o ciproconazol ou o tebuconazol para controle da ferrugem asiática (PIMENTA et al., 2011).

3.4.12. Piraclostrobina

É um fungicida muito utilizado na cultura de grãos, como soja, milho, café e trigo, cana-de-açúcar e algodão. É utilizado no rodízio de produtos para controle de doenças nas lavouras. Ele combate a antracnose (infecção das vagens) e ajuda no controle da ferrugem do milho e da ramularia no algodão, uma doença que reduz a fotossíntese (TOOGE, 2019).

3.4.13. Ciproconazol

É um fungicida de aplicação foliar nas culturas de algodão, alho, arroz, aveia, café, cevada, crisântemo, eucalipto, figo, girassol, goiaba, maçã, melancia, melão, milho, milheto, pêssego, soja, sorgo, trigo e uva. Tem aplicação no solo na cultura de café e aplicação através de tratamento industrial de propágulos vegetativos (mudas) antes do plantio na cultura de cana-de-açúcar (ANVISA, nd)

A ferrugem asiática é considerada a doença que mais traz prejuízos à cultura da soja, sendo causada pelo fungo *Phakopsora pachyrhizi*, acarreta danos como a desfolha precoce, que impede a completa formação dos grãos, comprometendo até

mais de 50% de toda produtividade do agricultor. O Ciproconazol é considerado o triazol mais eficiente no controle da ferrugem asiática (SYNGENTA, nd).

3.4.14. Diurom

É um herbicida comum para culturas perenes (aquelas em que as plantas permanecem na lavoura após a colheita), como café e laranja, é utilizado também por produtores de algodão e soja como produto para ser revezado com o glifosato, para melhorar o desempenho no controle de plantas daninhas como o capim-amargoso, uma das principais plantas invasoras da cultura de grãos. O diurom pode ser aplicado nas culturas de abacaxi, alfafa, algodão, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, milho, seringueira, soja, trigo e uva (TOOGE, 2019).

3.4.15. Clorotalonil

O clorotalonil é um fungicida de amplo espectro usado no controle de doenças de plantas desde meados da década de 1960. Atualmente desempenha um papel importante no controle de doenças nos campos de cereais. O Fungicida é utilizado em diversos cultivos, prevenindo importantes doenças, sendo inclusive o fungicida mais utilizado nos Estados Unidos (MAIS SOJA, 2019).

Possui aplicação foliar nas culturas de abóbora, abobrinha, alface, algodão, amendoim, antúrio, arroz, aveia, azaléia, banana, batata, begônia, berinjela, bromélia, café, calandiva, cebola, cenoura, centeio, cevada, chuchu, citros, cravo, crisântemo, dália, feijão, gérbera, gladiolo, gramados, hortênsia, kalanchoe, maçã, mamão, maxixe, melão, melancia, milheto, milho, miosótis, orquídea, pepino, pimentão, repolho, rosa, seringueira, soja, sorgo, tomate, trigo, triticales, tulipa, uva e violeta (ANVISA, nd).

3.4.16. Bifentrina

A bifentrina é inseticida, formicida e acaricida. Possui aplicação foliar nas culturas de abacate, abacaxi, acelga, agrião, alface, algodão, alho, almeirão, amendoim, arroz, aveia, batata, berinjela, brócolis, café, canola, cebola, cenoura, centeio, cevada, chalota, chicória, citros, coco, couve, couve-chinesa, couve-de-bruxelas, couve-flor, crisântemo, ervilha, espinafre, estévia, eucalipto, feijão, feijão-

caupi, feijão-fava, feijão-guandu, feijão-mungo, feijão-vagem, fumo, grão-de-bico, jiló, lentilha, manga, mamão, melancia, melão, milheto, milho, mostarda, palma forrageira, pastagem pepino, pimenta, pimentão, quiabo, repolho, rosa, rúcula, soja, sorgo, tomate, trigo, triticales e uva. A bifetrina também possui aplicação em arroz, cevada, feijão, milho e trigo armazenados. Aplicação no solo nas culturas de batata, cana-de-açúcar e milho. Aplicação localizada na cultura da banana (saco para proteção do cacho). Aplicação em sementes de algodão, arroz, feijão, milho, soja e trigo. Aplicação no controle de formigas, conforme aprovação em rótulo e bula (ANVISA, nd).

3.5. GLIFOSATO: O AGROTÓXICO MAIS USADO NO MUNDO

3.5.1. História do Glifosato

O glifosato é o herbicida de maior uso no mundo e seu mercado tem crescido nas últimas décadas (VELINI et al., 2009). Atualmente, o Brasil é o maior consumidor mundial de glifosato, ultrapassando até mesmo seu país de origem, os EUA (REZENDE et al., 2017).

O glifosato foi inventado em 1950 pelo químico suíço Dr. Henri Martin, que trabalhava para uma pequena companhia farmacêutica Cilag, adquirida pela Johnson e Johnson em 1959. Porém a atividade do glifosato só foi comprovada quando a Monsanto desenvolveu um programa específico para descobrir um herbicida sistêmico com controle de plantas perenes (HALTER, 2009).

Segundo Halter (2009), o glifosato foi, primeiramente, sintetizado pela Monsanto em Maio de 1970 e testado em Julho. Observou-se que era um herbicida de grande potencial, capaz de interromper a enzima da planta envolvida na produção de aminoácidos aromáticos que são essências para o crescimento.

Uma vez que a enzima EPSP sintase não está presente em animais ou humanos, havia um pequeno risco a saúde humana, com isso, após quatro anos o composto chegou ao mercado como ingrediente ativo do herbicida denominado Roundup, lançado em três países: nos Estados Unidos para uso industrial não agrícola, no Reino Unido para uso em trigo e na Malásia para uso em seringueira.

Seu uso se expandiu rapidamente além dos campos com plantas daninhas agressivas e começou a substituir herbicidas convencionais mais baratos, assim como o controle mecânico e o controle manual de plantas daninhas. Com a versatilidade do produto, a Monsanto introduziu novas formulações de Roundup nos mercados de jardins e gramados e estendeu o Roundup para tratamento pré-colheita e outras aplicações agrícolas (HALTER, 2009).

Em 2000, a patente da Monsanto sobre o glifosato expirou e, nos anos seguintes, ocorreram mudanças significativas, onde o número de empresas produtoras de glifosato aumentou de um para 30, enquanto o número de produtos aumentou de 6 para mais de 70.

Com isso, o domínio da Monsanto no setor diminuiu consideravelmente devido ao aumento da concorrência, o que levou a um declínio significativo nos

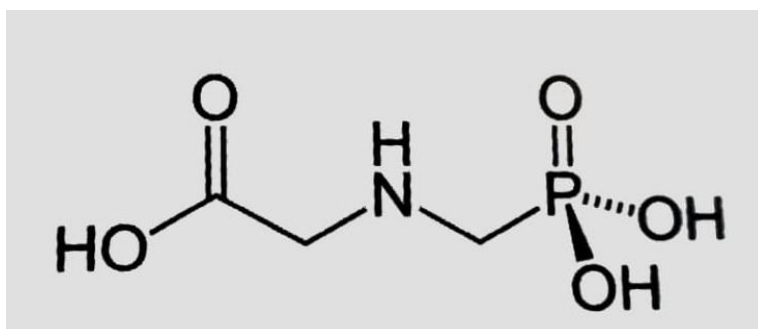
preços do glifosato. A quantidade de glifosato aplicado por acre aumentou em mais de 30% (PERRY et al., 2019).

O glifosato existe no mercado sob diferentes nomes comerciais, dentre eles: Roundup, Faena, Novasato, Glyfos, Glissan, Lazer, Yierbasato, Keptor, Sanfosato, Glyfan, Glifobest, Unifo-Sato, Sombra, Suprim, Lafam, Takle, Arraza, Yerbimat, Mamba, Sankill, Aquamaster, Ramrod, Velfosato, etc. É vendido na forma de solúveis, concentrado, granulado, líquido e pó (HERNÁNDEZ-RÍOS et al., 2018)

3.5.2. A molécula do Glifosato e mecanismos de ação

O herbicida de nome comum glifosato é reconhecido pela IUPAC como N-(fosfometil) glicina; é também conhecido com o nome sistemático – ácido N-(fosfometil) aminoacético (Tomilin, 1994 apud Luchini, 2009).

Figura 7 - Fórmula estrutural do Glifosato.



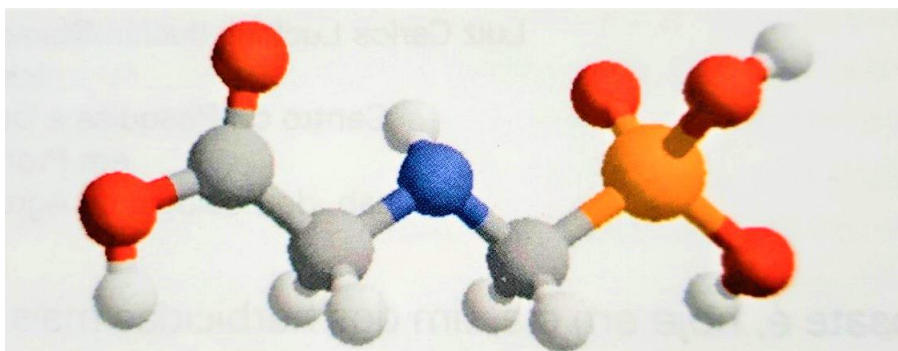
Fonte: Luchini, 2009.

Fórmula molecular: $C_3H_8NO_5P$

Massa molecular: 169,1 g/mol

Os valores de literatura para o pK do glifosato, reportados por Junior et al. (2002 apud Luchini, 2009), são: pK1 = 0,8 (amina). pK2 = 2,16 (fosfórico); pK3 = 5,46 (carboxílico); pK4 = 10,14 (fosfórico). As constantes de dissociação indicam o grau de dissociação do glifosato em função do pH.

Figura 8- Modelo espacial do Glifosato.



Fonte: Luchini, 2009.

O glifosato é um herbicida pós-emergente, do grupo químico das glicinas substituídas, classificado como não seletivo e de ação sistêmica (GALLI, 2009), muito utilizado para controle de ervas daninhas, é também conhecido pelo termo “mata-mato” (REZENDE et al., 2017).

O herbicida age através da inibição enzimática da rota do ácido chiquímico, resultando na redução dos aminoácidos aromáticos, essenciais para o crescimento e sobrevivência da planta (LUCHINI, 2009). O sítio de ação do glifosato é a enzima EPSPs (5-enolpiruvilchiquimato 3-fosfato sintase) com consequente redução na disponibilidade dos aminoácidos aromáticos triptofano, tirosina e fenilalanina; é o único composto capaz de inibir a sua atividade em doses ou concentrações que viabilizem o seu uso comercial como herbicida (VELINI et al., 2009, p. 113).

É muito utilizado quando se pretende o controle de uma comunidade diversificada de plantas daninhas como nas aplicações de dessecação prévias à semeadura ou plantio direto ou cultivo mínimo; a dose necessária para o controle varia conforme a espécie, no entanto, todas as plantas exibem sintomas de intoxicação (VELINI et al., 2009, p. 114).

Segundo Gruys e Sikorski (1999 apud Souza, 2011), “os sintomas comuns observados após a aplicação de glifosato são clorose foliar (descoloração) seguida de necrose. Outros sintomas foliares são: enrugamento ou malformações”.

Os efeitos do glifosato não podem ser completamente explicados pela interferência na síntese proteica e enzimática, as principais causas da redução do crescimento e da morte das plantas parecem ser devido a interferência na alocação do carbono e a falha na produção de compostos fenólicos (VELINI et al., 2009, p. 113).

Pelo fato de ser uma molécula pequena, muito polar e apresentar alta solubilidade em água, o uso indiscriminado de glifosato em muitos países pode causar um impacto ambiental considerável (MORAES et al., 2010), sendo assim, é de extrema importância a busca por alternativas que visem minimizar esses impactos.

3.5.3. O uso do Glifosato na agricultura brasileira

O glifosato é o ingrediente ativo mais utilizado no Brasil, com 173.150,75 toneladas comercializadas em 2017. É um herbicida não seletivo, sistêmico, pós-emergente e apresenta elevada eficiência na eliminação de ervas daninhas monocotiledôneas e dicotiledôneas, além de agrotóxicos, o glifosato também compõe a fórmula de produtos domissanitários, utilizados em jardinagem amadora, apresentando concentração de ingrediente ativo máxima permitida de 1% (Peso/Volume), bastante inferior aos agrotóxicos, o que torna a exposição ao ingrediente ativo altamente prevalente na população em geral (ANVISA, 2019).

Segundo a ANVISA (2019), a aplicação de glifosato no Brasil está autorizada para as seguintes culturas e situações:

1. em pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, ameixa, arroz, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, coco, feijão, fumo, maçã, mamão, milho, nectarina, pastagem, pêra, pêssego, seringueira, soja, trigo e uva;
2. como maturador de cana-de-açúcar;
3. para eliminação de soqueira no cultivo de arroz e cana-de-açúcar;
4. em pós-emergência das plantas infestantes em florestas de eucalipto e pinus;
5. para o controle da rebrota do eucalipto;
6. como dessecante nas culturas de aveia preta, azevém e soja.

Segundo Rezende et al. (2017), os únicos produtos resistentes ao herbicida são as sementes geneticamente modificadas, denominadas transgênicas. Contudo Hernández-Ríos et al. (2018) explanam que o uso contínuo e exclusivo de herbicida

sujeita a populações de ervas daninhas a uma alta pressão de seleção, podendo levar à criação de plantas resistentes.

De qualquer forma, o uso de agrotóxicos aumenta a eficiência do campo, conferindo ao Brasil a liderança na produção de importantes culturas agrícolas. No entanto, gera preocupação pelos danos que podem causar ao ambiente, em função dos riscos de contaminação do solo e de mananciais, e à saúde da população, especialmente a dos trabalhadores que manuseiam esse tipo de substâncias e a de comunidades que vivem no entorno de onde as substâncias são aplicadas (VASCONCELOS, 2018).

Muitos estudos têm demonstrado que certos danos podem ser atribuídos ao glifosato ou pelo consumo de produtos obtidos de culturas com transgênicos ou pela entrada direta do herbicida ou seus metabólitos no organismo (HERNÁNDEZ-RÍOS et al., 2018).

Em casos de produções em larga escala, normalmente monoculturas para exportações, a pulverização é aérea, o que causa a dispersão do agrotóxico em diferentes locais e longas distâncias de acordo com as condições climáticas e velocidade do vento, podendo acarretar sérios prejuízos para a saúde humana e para a biodiversidade (REZENDE et al., 2018).

De acordo com o Levin & Greenfield (2018), o herbicida Roundup foi classificado em 2015 pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) como “provavelmente carcinogênico para humanos”.

Hernández-Ríos et al. (2018) citam outros exemplos relacionados ao glifosato:

[...] estudos também relataram danos ao funcionamento orgânico do intestino de ratos (CHLOPECKA et al., 2017), interferindo também na espermatogênese e, portanto, na sua capacidade reprodutiva (OWAGBORIAYE et al., 2017). Van Bruggen et al. (2018) fazem uma compilação dos efeitos que o glifosato causa em isolamentos de células e animais vivos; aquático e terrestre. Por outro lado, resíduos de glifosato e produtos de sua degradação, como o ácido aminometilfosfônico, principal metabólito deste herbicida, têm se mostrado freqüentemente presentes em solos, águas superficiais e subterrâneas, e até mesmo em águas pluviais (BATTAGLIN et al. al., 2014 apud HERNÁNDEZ-RÍOS et al., 2018).

A ANVISA apresentou, em fevereiro de 2019, uma Nota Técnica Preliminar sobre as conclusões da reavaliação do glifosato, na qual afirma que:

[...] o Glifosato não apresenta características mutagênicas, teratogênicas e carcinogênicas, não é desregulador endócrino e não é tóxico para a reprodução. Não há evidências científicas de que o Glifosato cause mais danos à saúde que os testes com animais de laboratório puderam demonstrar (ANVISA, 2019).

O fato da via metabólica do chiquimato não ser encontrada em animais, a forte retenção do herbicida no solo e sua baixa meia-vida no ambiente têm sido argumentos utilizados para se debater sobre a toxicidade e os efeitos do herbicida para o meio ambiente e a saúde humana (HERNÁNDEZ-RÍOS et al., 2018). No entanto, Levin (2018) afirma que o glifosato pode ser encontrado em alimentos, fontes de água e urina de trabalhadores agrícolas.

3.5.4. Legislação referente ao Glifosato

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) estabelece o limite de $700 \mu\text{g.L}^{-1}$ de glifosato em água potável (Environmental Protection Agency, 2018). Entretanto, a Comunidade Econômica Europeia (EEC) estabelece como "concentração máxima admissível" para agrotóxicos em água potável, como substâncias individuais, o limite de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, desde que a concentração total de agrotóxicos não ultrapasse $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ (International Association of Environmental Analytical Chemistry, 1994 apud Amarante Junior et al., 2002).

Em relação ao padrão de potabilidade da água, o Ministério da Saúde, na portaria de consolidação nº 5 de 28 de Setembro de 2017, em seu anexo XX, estabelece o Valor Máximo Permitido (VMP) de $0,5 \text{mg.L}^{-1}$ de glifosato e AMPA em conjunto (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017).

A Resolução CONAMA nº 396, de 03 de abril de 2008, que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas, as concentrações de Glifosato + seu metabolito AMPA máximas permitidas são $500 \mu\text{g.L}^{-1}$, em água para consumo humano, $280 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a destinada a dessedentação animal, e de $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$ a $0,13 \mu\text{g.L}^{-1}$ para água de irrigação, valores essas variáveis dependendo da taxa de irrigação por hectare (BRASIL, 2008).

Cada Unidade da Federação pode editar normas complementares à norma nacional de potabilidade, a fim de atender às especificidades de seus territórios. O

Rio Grande do Sul editou a norma e estabeleceu a obrigatoriedade do monitoramento de agrotóxicos que não constam na norma nacional, mas que apresentam importante uso naquele Estado (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2019).

Após avaliação de estudos científicos e relatórios de agências reguladoras internacionais, a Anvisa (2019) determinou novos parâmetros de referência para a avaliação de risco do glifosato expressos em miligrama de resíduo por quilograma de peso corpóreo por dia (mg/kg pc/dia.):

- Ingestão Diária Aceitável (IDA) = 0,5 mg/kg pc/dia;
- Dose de Referência Aguda (DRfA) = 0,5 mg/kg pc/dia;
- Nível Aceitável de Exposição Ocupacional (AOEL) = 0,1 mg/kg pc/dia.

A DRfA é a quantidade estimada do resíduo de agrotóxico presente nos alimentos que pode ser ingerida durante um período de até 24 horas, sem causar efeito(s) adverso(s) à saúde.

Com base nesses parâmetros, a avaliação do risco dietético relacionado ao glifosato mostrou nível seguro de exposição, sem extrapolação das doses de referência aguda e crônica, incluindo nessa avaliação os resíduos encontrados em alimentos e na água (ANVISA, 2019).

3.5.5. Contaminação de água pelo Glifosato

As aplicações de glifosato nas áreas rurais e urbanas, conjuntas com o processo de lixiviação do solo, podem levar essa substância até as águas subterrâneas, córregos, rios e águas costeiras, pelo fato de ser solúvel em água, o glifosato pode ser conduzido facilmente ao ecossistema aquático, contaminando os recursos hídricos (REZENDE et al., 2017).

A presença de glifosato e AMPA (ácido aminometilfosfônico) em ambientes que não tiveram a aplicação do glifosato foi relatada por Aparicio et al. (2013). Esse fato foi associado ao escoamento superficial, no qual essas substâncias foram transportadas das zonas onde foram aplicadas para cursos de água superficial, onde o glifosato também pode ser dessorvido, biodegradado e acumulado no sedimento inferior. Desta forma, mesmo que o glifosato tenha um coeficiente de adsorção no solo elevado, com erosões e chuvas, essas partículas de solo contaminadas podem ser carregadas para águas superficiais.

A análise dos dados de controle de 2014 a 2016, fornecido pelas empresas prestadoras de serviço de abastecimento de água no território brasileiro, mostrou que em 26,8% (6.090/22.704) das amostras foram detectados resíduos de Glifosato+AMPA. Porém, apenas sete amostras (0,03%) foram consideradas insatisfatórias (VMP > 0,5 mg.L⁻¹ de água) (ANVISA, 2019).

Para Delmonico et al. (2014), o uso de agrotóxicos na agricultura é um dos problemas atuais que podem resultar em contaminação do solo e de águas superficiais e subterrâneas. Em sua pesquisa, desenvolveu métodos de extração e determinação de glifosato utilizando extração em fase sólida e determinação por cromatografia líquida de alta eficiência aplicados em amostras de água de abastecimento público no município de Maringá-PR, na qual, obtiveram concentrações de glifosato na faixa de 2,3 – 3,3 µg.L⁻¹, o que indica que o tratamento de água não é eficaz para remoção do herbicida.

Desta forma, embora existam muitos estudos relacionados ao comportamento do glifosato e seus efeitos deletérios ao meio ambiente e a saúde humana, pouco se produziu no quesito monitoramento, controle e principalmente em métodos eficientes de sua remoção dos compartimentos ambientais (MELO, 2018).

Pelo fato dessas substâncias oferecem comprovadamente danos à saúde humana, devido a sua bioacumulação e biomagnificação, torna-se fundamental o estudo de tecnologias que visem à sua degradação em águas e efluentes (SANTOS, 2015).

3.6. COMPORTAMENTO DOS AGROTÓXICOS NO MEIO AMBIENTE

De acordo com Pessoa-de-Souza et al. (2017), ainda não existem muitas evidências das moléculas de agrotóxicos e do seu comportamento no solo e na água, para melhor conhecimento sobre seus impactos são necessárias tecnologias para monitoramento de resíduos de agrotóxicos, sobretudo em áreas onde o uso é indiscriminado e/ou existam compartimentos ambientais que contribuem para a distribuição destes produtos no ambiente.

O conhecimento das propriedades físico-químicas desses ingredientes é essencial, visto que tais parâmetros influenciam nas suas interações com as partículas do solo, capacidade de transporte e, conseqüentemente, contaminação do meio ambiente. É necessário avaliar as propriedades físico-químicas com estudo da expressão destas propriedades em função das diferentes características ambientais (pluviosidade, porosidade do solo, presença de aquífero confinado, entre outras), pois esse tipo de análise permite identificar possíveis problemas e inferir sobre a necessidade de monitoramento ambiental na região de estudo (QUEIROZ et al., 2013).

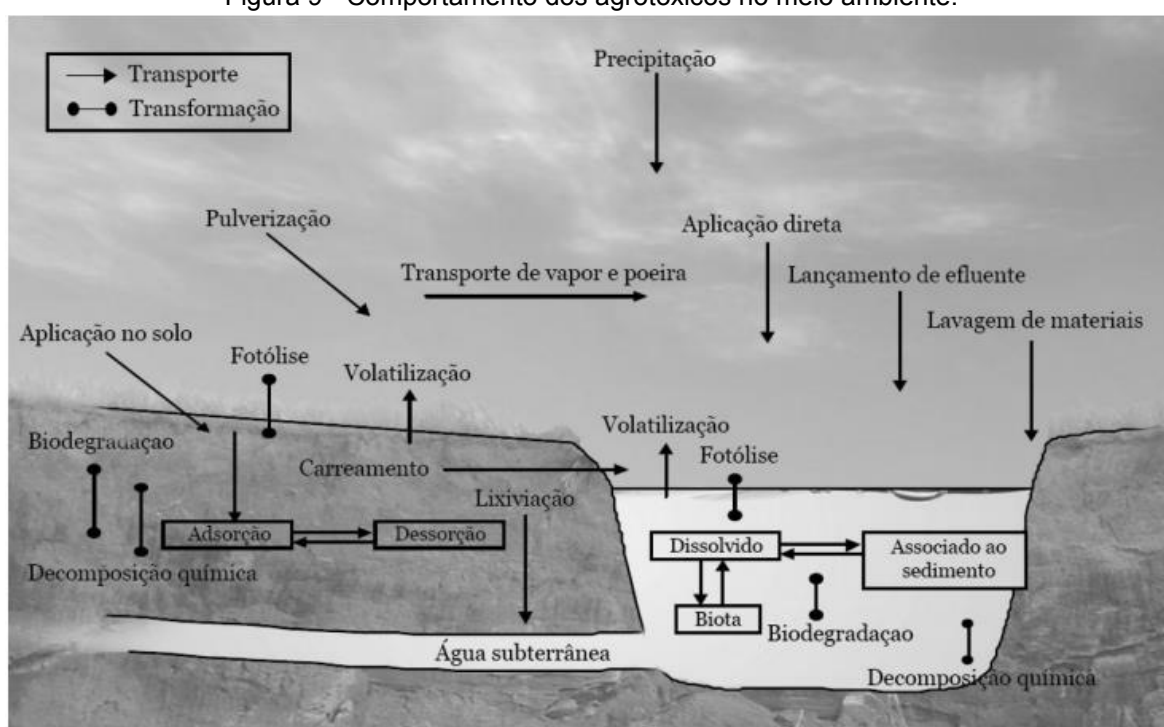
No ciclo hidrológico, a água precipitada pode seguir diferentes caminhos, como: infiltrar e percolar (passagem lenta de um líquido através de um meio) no solo ou nas rochas, podendo formar aquíferos, ressurgir na superfície na forma de nascentes, fontes, pântanos, ou alimentar rios e lagos; assim como pode fluir lentamente entre as partículas e espaços vazios dos solos e das rochas, podendo ficar armazenada por um período muito variável, formando os aquíferos; podendo também escoar sobre a superfície, nos casos em que a precipitação é maior do que a capacidade de absorção do solo (FERREIRA et al., 2007).

De acordo com Gama, Oliveira & Cavalcanti (2013), dependendo da estação do ano, os princípios ativos encontrados no solo, podem sofrer lixiviação e serem transportados para os recursos hídricos subterrâneos ou podem sofrer escoamento superficial, o que favorece o risco de contaminação das águas superficiais, podendo ocorrer através do transporte dos princípios ativos adsorvidos às partículas do solo erodido ou em solução.

Em contato com o solo, os agrotóxicos podem sofrer degradação através de processos químicos, por fotólise ou pela ação de microrganismos. Algumas

moléculas apresentam alta persistência e podem permanecer inalteradas e sofrer adsorção pelas partículas do solo, dessorção, lixiviação pela ação das chuvas e carregamento pelas águas superficiais (SILVA et al., 2007 apud QUEIROZ et al., 2013). As moléculas dos ingrediente ativo - i.a. podem sofrer volatilização e serem transportadas a grandes distâncias, tanto no solo quanto na água. Ao atingem os corpos hídricos, tais moléculas também podem ser adsorvidas pelos sedimentos, sofrer dessorção ou degradação (QUEIROZ et al., 2013), conforme Figura 9.

Figura 9 - Comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente.



Fonte: Queiroz et al. (2013 adaptado de DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 1999).

Muitas culturas atualmente utilizam uma grande quantidade e variedade de agrotóxicos a fim de reduzir os danos de produtividade. São muitos os mecanismos químicos, físicos e biológicos dos solos e devido a sua complexidade, acabam existindo lacunas para se compreender melhor a dinâmica e o comportamento dos agrotóxicos no solo, sendo necessárias coletas específicas, ensaios que exigem profissionais com conhecimento técnico, além de um aporte tecnológico que ofereça dados consistentes (PESSOA-DE-SOUZA et al., 2017).

As águas superficiais podem ser contaminadas através de produtos advindos por deriva por meio das tecnologias de aplicação comumente

empregadas, assim como da lixiviação de produtos aplicados nas proximidade dos leitos de água, combinados a uma topografia favorável e condições intrínsecas do solo, podem chegar aos mananciais e gerar uma fonte de poluição pontual (PESSOA-DE-SOUZA et al., 2017).

A lixiviação e o escoamento superficial, geralmente obedecem a um conjunto de fatores que podem ou não ser controlados, como explanam Pessoa-de Souza et al. (2017):

- Tecnologia de aplicação, se trata de como, quando, quanto e de que forma é feita a aplicação);
- Persistência e mobilidade dos agrotóxicos, diz respeito aos comportamentos sortivos de cada princípio ativo, aqui é estabelecida uma relação de persistência e mobilidade;
- Topografia e o tipo de solo, didaticamente solos arenosos tendem a lixiviar mais, e solos argilosos a favorecer o escoamento superficial, sempre levando em consideração as características de relevo;
- Clima e o tempo, relacionados a fatores não controláveis, como intensidade de chuva, período de seca, intensidade de emissão solar, umidade relativa, ventos, entre outros fatores climáticos;
- Tomada de decisão de técnicos e produtores, pautada na forma como os utilitários das tecnologias empregam nas áreas e o nível de confiança que é dada aos produtos químicos como única alternativa para controle de insetos e pragas.

Alguns aspectos físico-químicos do solo devem ser observados para os estudos relacionados ao comportamento e o destino de agrotóxicos, como o pH, o teor de matéria orgânica, teor de argila, densidade, capacidade de campo (GOMES & SPADOTTO, 2004). A interação entre solos e agrotóxicos tem frequentemente dificultado a avaliação do comportamento de agrotóxicos no meio ambiente, pois estes compostos, apresentam propriedades únicas como meia-vida, coeficiente de partição de carbono orgânico e solubilidade, que interagem com as propriedades do solo, como teor de matéria orgânica, potencial de erosão e propriedades hidráulicas (GOSS, 1992).

De acordo com Goss (1992), a persistência ou meia-vida de um agrotóxico em um solo é parcialmente dependente da umidade e temperatura do solo, a degradação do agrotóxico é favorecida pelo aquecimento e climas úmidos.

O potencial de perda de agrotóxicos pela água superficial ou lixiviação depende da combinação de agrotóxico, solo, clima e fatores de manejo. Raramente ocorre perda de agrotóxico por escoamento superficial e lixiviação em solos orgânicos, pois agrotóxicos com Koc acima de 300 mL.g^{-1} são fortemente adsorvidos pela matéria orgânica (GOSS, 1992).

A classificação dos agrotóxicos de acordo com o potencial de contaminação de águas subterrâneas e superficiais depende da interpretação dos dados de propriedades físico-químicas dos agrotóxicos (FERRACINI ET AL., 2001).

Algumas ferramentas podem ser utilizadas para uma avaliação preliminar do potencial de contaminação das águas subterrâneas e superficiais, como os métodos da EPA e de GUS para águas subterrâneas, e o Método de GOSS para águas superficiais.

Tendo em vista que a quantificação de agrotóxicos na água envolve métodos analíticos complexos e de custo elevado, as aplicações do método de Goss e do índice de GUS são alternativas atrativas para a investigação preliminar do potencial de contaminação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos por agrotóxicos. Desta forma, é possível estimar o risco de contaminação diversos de agrotóxicos, com impactos de recursos financeiros mínimos, quando se considera os gastos com análises quantitativas em laboratórios (CANUTO et al., 2010).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. ÁREA DE ESTUDO

4.1.1. A Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi e suas características

De acordo com a Resolução nº 024/2006/SEMA, o Paraná possui 16 bacias hidrográficas: Bacia Litorânea, Bacia do Ribeira, Bacia do Cinzas, Bacia do Iguaçu, Bacias do Paraná 1, 2 e 3, Bacia do Tibagi, Bacia do Ivaí, Bacia do Piquiri, Bacia do Pirapó, Bacia do Itararé, Bacias do Paranapanema 1, 2, 3 e 4.

Tendo em vista a gestão dos recursos hídricos no Estado do Paraná, juntamente com os critérios fisiográficos e as características sócio-econômicas e de uso e ocupação do solo, e visando promover o planejamento territorial dos recursos hídricos, as bacias hidrográficas foram sub-divididas e/ou agrupadas em 12 Unidades Hidrográficas de Gerenciamento, conforme Resolução Nº 49/2006/CERH/PR: Litorânea, Alto Iguaçu/Ribeira, Médio Iguaçu, Baixo Iguaçu, Itararé/Cinzas/Paranapanema I e II, Alto Tibagi, Baixo Tibagi, Pirapó/Paranapanema III e IV, Alto Ivaí, Baixo Ivaí/Paraná I, Piquiri/Paraná II, Paraná III (SEMA, 2013).

A Figura 10 apresenta a distribuição dos Municípios segundo bacias e sub-bacias hidrográficas no estado do Paraná.

Figura 10 - Distribuição dos Municípios segundo Bacias e Sub-Bacias Hidrográficas no Estado do Paraná.



Fonte: IPARDES, 2019.

Disponível em: <<http://www.ipardes.pr.gov.br/Pagina/BASE-DE-DADOS-DO-ESTADO>>

De acordo com a Resolução CERH/PR nº 49, de 20 de dezembro de 2006, o estado do Paraná está dividido em 16 bacias hidrográficas, sendo que a Bacia Hidrográfica do rio Tibagi (BHT) equivale a 13% de seu território. A BHT possui uma área total de 24.711 Km², sendo definida pela cabeceira do rio Tibagi, os municípios de Palmeira e Ponta Grossa, até sua foz, nos municípios de Primeiro de Maio e Sertaneja, junto ao Rio Paranapanema (PARANÁ, 2009).

A Bacia do Tibagi é dividida em duas Unidades Hidrográficas de Gestão de Recursos Hídricos (UHGRH), Alto Tibagi e Baixo Tibagi (SEMA, 2013), conforme

Figura 11 e 12. A Resolução CERH/PR nº 49, de 20 de dezembro de 2006, define as Unidades Hidrográficas da BHT, como sendo:

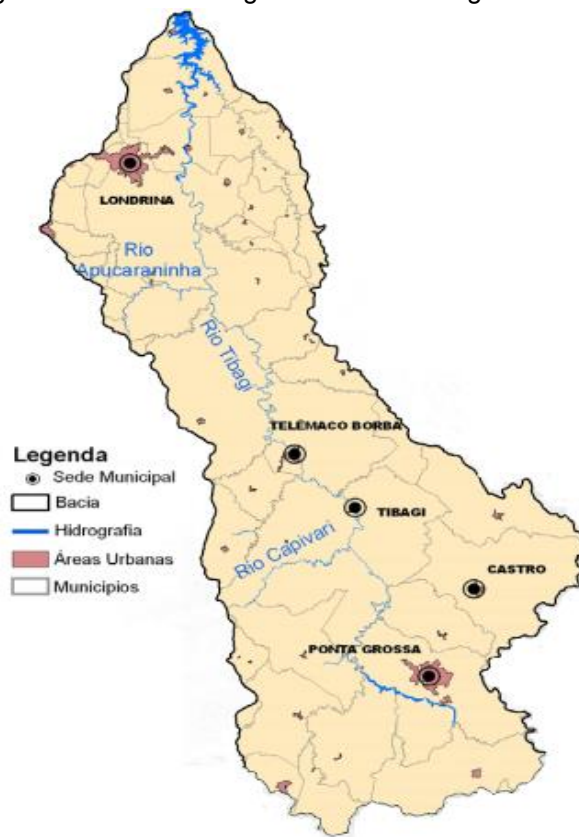
- Alto Tibagi - compreende a Bacia Hidrográfica do Alto Tibagi das nascentes do Rio Tibagi até imediatamente a jusante da foz do Ribeirão das Antas, no município de Curiúva;
Municípios: Ortigueira, Sapopema, Figueira, Curiúva, Telêmaco Borba, Imbaú, Ventania, Tibagi, Reserva, Piraí do Sul, Castro, Carambeí, Ponta Grossa, Palmeira, Ipiranga, Teixeira Soares, Ivaí, Imbituva, Irati, Guamiranga, Fernandes Pinheiro, Porto Amazonas.
- Baixo Tibagi - compreende a Bacia Hidrográfica do Baixo Tibagi, a jusante da foz do Ribeirão das Antas no município de Curiúva.
Municípios: Tamarana, Mauá da Serra, Mariândia, California, Apucarana, Arapongas, São Jerônimo da Serra, Nova Santa Bárbara, Santa Cecília do Pavão, São Sebastião da Amoreira, Santo Antônio do Paraíso, Nova Fátima, Nova América da Colina, Congonhinhas, Assaí, Uraí, Leopólis, Cornélio Procópio, Jataizinho, Londrina, Ibiporã, Cambé, Rolândia, Sertanópolis, Primeiro de Maio, Bela Vista do Paraíso, Rancho Alegre.

Figura 11 - Localização da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi



Fonte: SEMA, 2013.

Figura 12 - Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi



Fonte: SEMA, 2013.

Os 53 municípios envolvidos total ou parcialmente na BHT são apresentados na Figura 13.

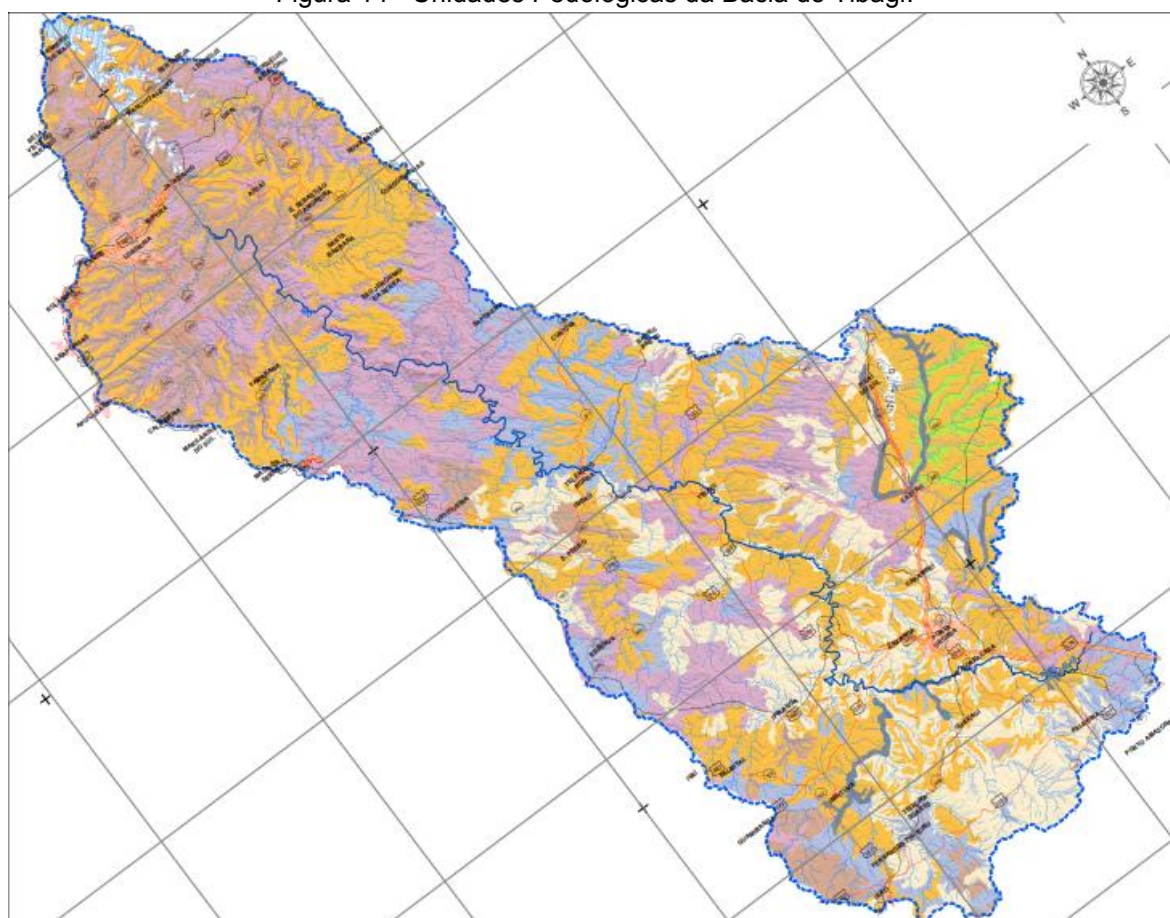
A temperatura e a pluviosidade são dados que interferem tanto na quantidade quanto na qualidade dos recursos hídricos. Na região da bacia do Tibagi, devido a maior influência de sistemas atmosféricos polares e da orografia as chuvas são melhor distribuídas ao longo do ano, o que diminuí a necessidade de irrigação de culturas (ANA, 2014).

A BHT pode ser dividida em três climas principais segundo o Método Köppen. Ao norte da bacia, nas cidades de Londrina e Ibiporã, o tipo climático é o Cfa, caracterizado por ser úmido em todas as estações e verão quente, com predominância dos sistemas atmosféricos intertropicais. Na região central da bacia, abrangendo as cidades de Apucarana, Mauá da Serra e Telêmaco Borba, o tipo climático é misto Cfa/Cfb, caracterizado por ser úmido em todas as estações e com verão quente a moderadamente quente, com atuação tanto dos sistemas atmosféricos tropicais como polares. Ao sul da bacia, nas cidades de Teixeira Soares, Castro e Ponta Grossa, o tipo climático é o Cfb, o clima é úmido e o verão é moderadamente quente, com atuação conjugada dos sistemas atmosféricos tropicais e polares (MENDONÇA & DANNI-OLIVEIRA, 2002).

A precipitação ao longo da BHT é distribuída de forma bem regular, a média anual varia de 1.200 a 1.900 mm, com a maior parte da área variando em torno de 1.500 a 1.700 mm anuais (ÁGUAS PARANA, 2009).

Nas Figuras 14 e 15 são representadas as variações de solos e das declividades da Bacia do Rio Tibagi.

Figura 14 - Unidades Pedológicas da Bacia do Tibagi.

**LEGENDA:**

- AFLORAMENTOS DE ROCHA
- ORGANOSSOLOS
- ARGISSOLOS
- GLEISSOLOS
- NEOSSOLOS
- CAMBISSOLOS
- NITOSSOLOS
- LATOSSOLOS

FONTE:
EMBRAPA, 2006.

Fonte: Águas Paraná, 2009.

Disponível em: <http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/TIBAGI/TIBAGI-09-Unidades_Pedologicas.pdf>.

Latosolos e argissolos apresentam maior aptidão agrícola. Ao norte das Unidades de Gestão Hídrica – UGHs do Tibagi são mais comuns latossolos e nitossolos. As demais regiões apresentam menor aptidão agrícola à medida que predominam cambissolos, neossolos e solos com características mais ácidas (distróficos), mas que também podem apresentar uso agrícola com manejo adequado, relevos mais planos e uso de práticas conservacionistas. Embora os latossolos apresentem baixa fertilidade natural, estes possuem boas propriedades

físicas (profundos e porosos) que, somadas a relevos planos e suaves ondulados, favorecem a mecanização agrícola, sendo aptos, por exemplo, para a irrigação por aspersão (ANA, 2014). Pelo fato de serem solos profundos, com estrutura granular estável e bem drenados, favorecem a movimentação vertical de solutos (GOMES & SPADOTTO, 2004).

Os argissolos também possuem evolução avançada embora possam apresentar maiores limitações físicas como menor permeabilidade e horizonte superficial arenoso, o fato de serem na maior parte eutróficos, por outro lado, representa maiores concentrações de nutrientes (ANA, 2014), sendo normalmente ricos em argila e em matéria orgânica. São solos pouco profundos, favorecendo pouco a movimentação vertical de solutos. São reconhecidos pelo adensamento fácil, tornando o manejo agrícola mais delicado (GOMES & SPADOTTO, 2004).

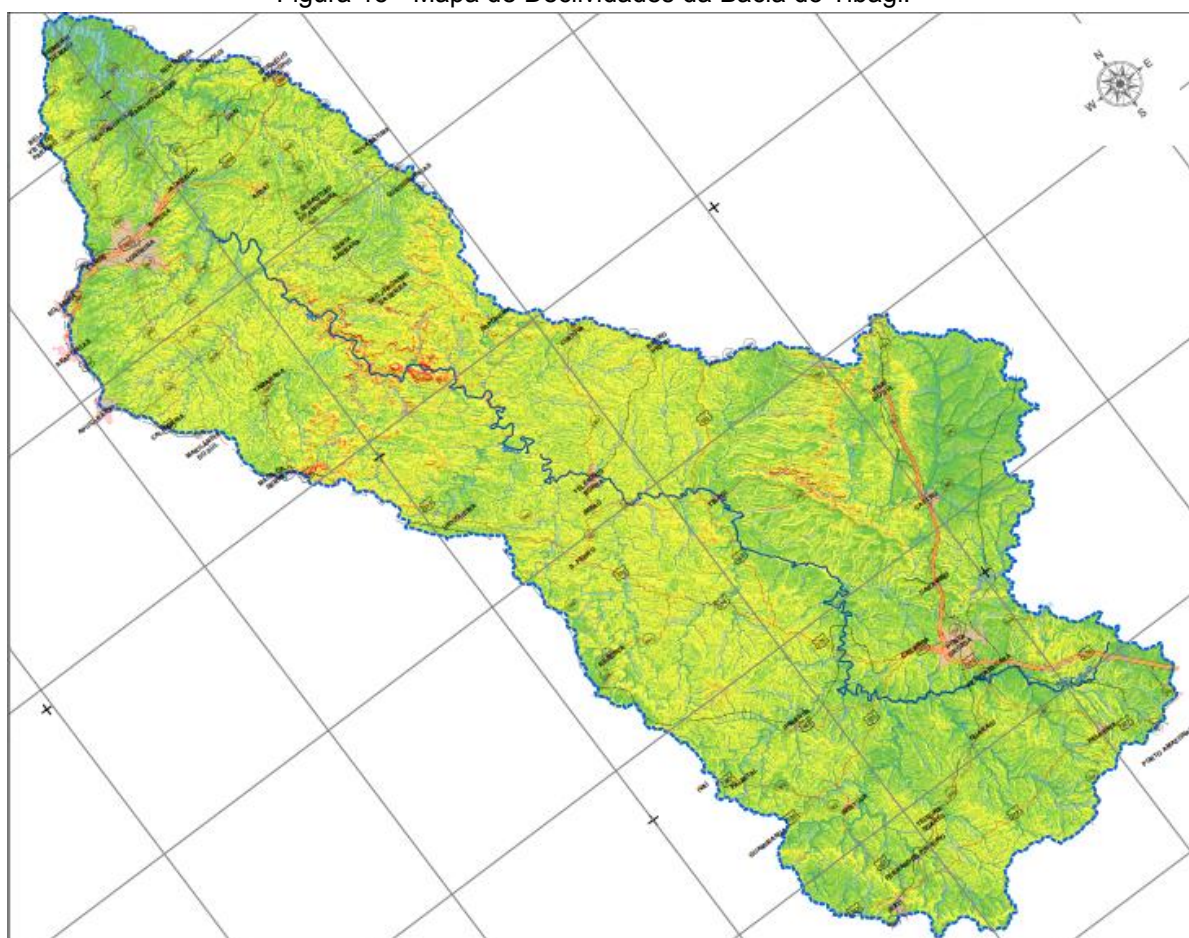
Nitossolos muitas vezes estão associados com relevos ondulados. Na bacia predominam os vermelhos que respondem bem à aplicação de corretivos para uso agrícola (ANA, 2014). São ricos em argila e em matéria orgânica e apesar de serem solos não muito profundos, normalmente, apresentam alta relação macro/microporos, o que favorece bastante a movimentação vertical de solutos (GOMES & SPADOTTO, 2004).

Cambissolos possuem maior ocorrência na parte sul da UGH Tibagi, sendo pouco desenvolvidos, pouco profundos, com baixa fertilidade e, muitas vezes, cascalhentos. Em geral, estão associados com relevo mais movimentado e alta suscetibilidade à erosão (ANA, 2014).

Neossolos são pouco evoluídos ou em estágio inicial de evolução, seja pela reduzida atuação da pedogênese ou pelas características restritivas do material de origem (ANA, 2014). São pobres em argila e em matéria orgânica. São solos muito profundos e normalmente, há uma alta relação macro/microporos, o que favorece bastante a movimentação vertical de solutos (GOMES & SPADOTTO, 2004).

Na Figura 15 é apresentado o mapa de declividades da BH do rio Tibagi. Na maior parte da bacia, predominam declividades na faixa de 0 a 30%.

Figura 15 - Mapa de Declividades da Bacia do Tibagi.

**LEGENDA:**

- 0 - 5%
- 5,01 - 10%
- 10,01 - 30%
- 30,01 - 45%
- > 45,01%

FONTE:

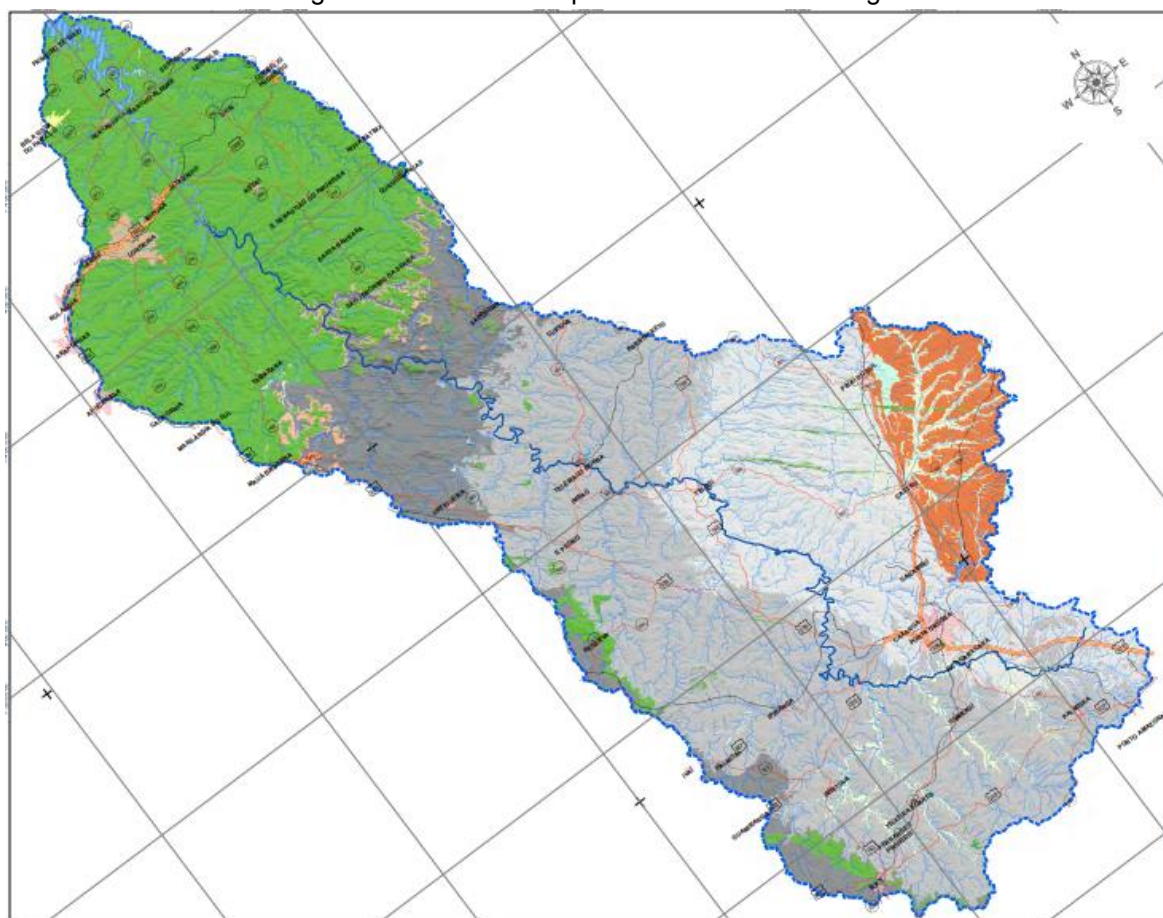
CGIAR-CSI, 2007;

Fonte: Águas Paraná, 2009.

Disponível em: <<http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/TIBAGI/TIBAGI-08-Declividades.pdf>>.

A bacia hidrográfica do rio Tibagi é composta por oito Unidades Aquíferas, conforme Figura 16. Os aquíferos são formações geológicas que tem capacidade de acumulação e transmissão de água por meio de poros, fissuras ou espaços provenientes da dissolução e carreamento de materiais rochosos (INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ; SEMA; GOVERNO DO ESTADO; COBRAPE, 2010).

Figura 16 - Unidades Aquíferas da Bacia do Tibagi.

**LEGENDA:**

- PRÉ-CAMBRIANO
- KARST
- PALEOZÓICO INFERIOR
- PALEOZÓICO MÉDIO SUPERIOR
- PALEOZÓICO SUPERIOR
- GUARANI (ÁREA AFLORANTE)
- SERRA GERAL NORTE
- CAIUÁ

FONTE:
 MINEROPAR, 2006.
 SUDERHSA, 1998.

Fonte: Águas Paraná, 2009.

Disponível em: <http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/TIBAGI/TIBAGI-10-Unidades_Aquiferas.pdf>.

As unidades aquíferas são: Unidade Pré-Cambriana, Unidade Karst, Unidade Paleozóica Inferior, Unidade Paleozóica Média Superior, Unidade Paleozóica Superior, Unidade Guarani, Unidade Serra Geral Norte e Unidade Caiuá. Cada unidade apresenta um grau de porosidade diferente, que contribui significativamente na determinação do seu potencial, podendo ser classificados de

acordo com sua tipologia em fraturado, cárstico ou poroso (INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ; GOVERNO DO ESTADO; COBRAPE, 2013).

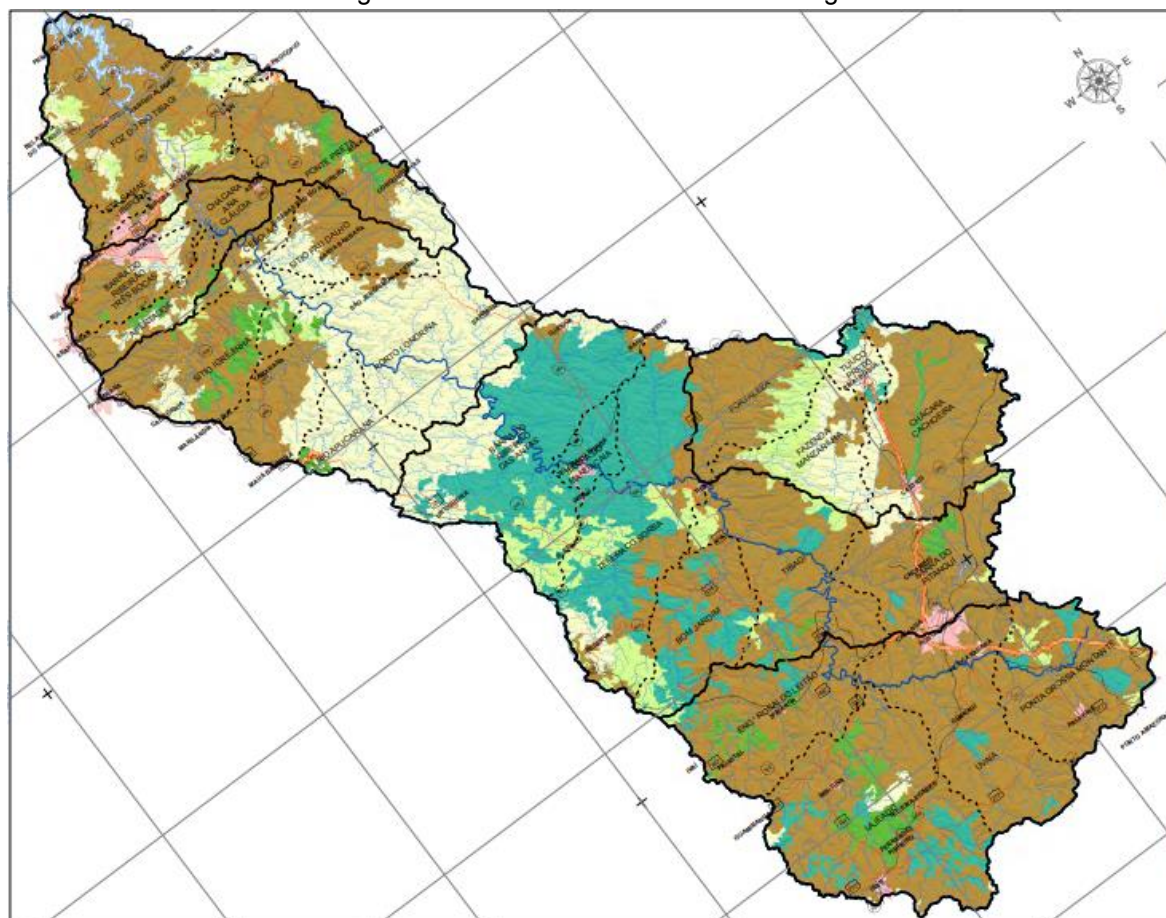
As águas acumuladas nos aquíferos podem ser utilizadas para atender as demandas de abastecimento público, no entanto, parte dessa água deve ser mantida em confinamento para alimentar os cursos d'água (INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ; SEMA; GOVERNO DO ESTADO; COBRAPE, 2010).

Em relação ao uso do solo da BHT, a agricultura intensiva está presente na maior parte da bacia (Figura 17). Na região norte do Alto Tibagi predominam uma área de reflorestamento e uma concentração urbana e industrial na região de Ponta Grossa. Na região sul do Baixo Tibagi aparece a classe de uso misto e uma concentração urbana e industrial na região de Londrina (SEMA, 2013).

A agropecuária é a principal atividade econômica desenvolvida na Bacia Hidrográfica do rio Tibagi, no Alto Tibagi as culturas de soja, milho, feijão e trigo ocupam uma área igual à de pastagens, contando também com áreas de reflorestamento. No Baixo Tibagi, região da terra roxa, a agricultura é mais intensiva com cultivos de soja milho, trigo e café. As pastagens ocupam apenas 14% da área na região norte desta bacia (SEMA, 2013).

Londrina, Ponta Grossa, Cambé, Apucarana, Araongas, Rolândia e Cornélio Procópio são as principais cidades do Estado situadas na Bacia Hidrográfica do rio Tibagi. A bacia é relativamente industrializada, com pólos em Londrina e Ponta Grossa. A maior parte das indústrias estão ligadas à agropecuária: óleos comestíveis, laticínios, frigoríficos, papel, bebidas e têxteis. Em Telêmaco Borba encontra-se uma das maiores indústrias de celulose do país (SEMA, 2013).

Figura 17 - Uso do Solo da Bacia do Tibagi.

**LEGENDA:**

- ÁREAS URBANAS
- AGRICULTURA INTENSIVA
- USO MISTO
- PASTAGEM ARTIFICIAL E CAMPOS NATURAIS
- REFLORESTAMENTO
- COBERTURA FLORESTAL

FONTE:
SUDERHSA, 2007;
SEMA, 2006.
OBS.:

Fonte: Águas Paraná, 2009.

Disponível em: <http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/TIBAGI/TIBAGI-24-Uso_Solo.pdf>.

A demanda hídrica da Bacia do Tibagi é de cerca de 9.000 L/s, sendo que 86% provém de mananciais superficiais e 14% de mananciais subterrâneos. Em relação aos setores usuários, 3.456,3 L/s destina-se para o abastecimento público, 3.352,1 L/s para uso industrial, 1.686,2 L/s para o setor agrícola, 602,6 L/s para o setor pecuário e 1,9 L/s para o setor minerário (FIGURA 18). A região do Baixo

Tibagi é responsável por 67% da demanda total para abastecimento público da bacia (SEMA, 2013).

Figura 18 - Demandas por usuário em relação ao total da BHT.



Fonte: Adaptado SEMA, 2013.

Na BHT, em usos rurais, há um grande potencial de contaminação da água por *run-off* agrícola, principalmente na região do Alto Tibagi, pois apresenta-se como um núcleo com alto volume de agrotóxicos comercializados, o que pode acarretar prejuízos à qualidade da água (SEMA, 2013). Desta forma, ressalta-se a importância da avaliação o potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos.

4.2. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Para avaliação do potencial de contaminação por agrotóxicos de águas superficiais utilizou-se o Método de Goss e para águas subterrâneas foram utilizados os critérios EPA e índice de GUS. Desta forma, foram considerados os princípios ativos mais utilizados no estado do Paraná.

As informações sobre as propriedades físico-químicas dos princípios ativos foram obtidas na base de dados PPDB (*Pesticides Properties DataBase*) da *University of Hertfordshire*.

4.2.1. Critério EPA

Para avaliação do risco potencial de contaminação de águas subterrâneas das áreas estudadas, foram utilizados os critérios de *screening* sugeridos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e o índice de *Groundwater Ubiquity Score* (GUS) (PRIMEL et al, 2005).

As propriedades físico-químicas de cada agrotóxico possibilitam prever o seu comportamento no meio ambiente (CABRERA, COSTA & PRIMEL, 2008). Nesse estudo, as principais propriedades abordadas foram solubilidade em água, coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (Koc), constante da lei de Henry (KH), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) no solo e na água.

Os critérios de *screening* sugeridos pela EPA, utilizam as propriedades físico-químicas dos princípios ativos investigados, bem como uma faixa característica para cada um deles, conforme apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas utilizadas nos critérios de avaliação da EPA.

PARÂMETROS DOS AGROTÓXICOS	FAIXA
Solubilidade em Água (S)	> 30 mg.L ⁻¹
Coefficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (Koc)	< 300 - 500 mL.g ⁻¹
Constante da Lei de Henry (KH)	< 10 ⁻² Pa.m ³ /mol
Meia-vida no Solo ($t_{1/2}$ solo)	> 14 - 21 dias
Meia-vida na Água ($t_{1/2}$ água)	> 175 dias

Fonte: Gama, Oliveira & Cavalcante, 2013.

Alta solubilidade em água indica tendência do composto a ser removido do solo, desta forma, os agrotóxicos que apresentam alta solubilidade possuem maior probabilidade de serem carregados pela chuva ou água de irrigação e atingirem os corpos d'água. Porém, elevada solubilidade não implica maior mobilidade no solo. A constante da lei de Henry (KH) indica a distribuição da espécie entre a fase líquida e a fase gasosa, dependendo da temperatura. O valor de Koc indica o potencial de mobilidade no solo, ao passo que a meia-vida revela a estabilidade do composto sob determinadas condições (MILHOME et al., 2009).

No entanto, esses parâmetros isolados não afirmam seguramente o verdadeiro potencial contaminante dos agrotóxicos, sendo necessária a avaliação das suas propriedades em conjunto por meio da aplicação dos métodos de análise de risco (MILHOME et al., 2009).

De acordo com os critérios da EPA, agrotóxicos que possuem propriedades, como elevada solubilidade em água, baixa adsorção à matéria orgânica no solo e alta meia-vida no solo, tendem mais a atingirem o lençol freático, potencializando o risco de contaminação (MILHOME et al., 2009).

Os agrotóxicos que se enquadram nesses critérios (Tabela 1) são considerados de alto potencial contaminante de águas subterrâneas (MILHOME et al, 2009), ou seja, ao se enquadrar em mais de 3 critérios indica um maior potencial de risco de transporte, sendo considerado de alto potencial contaminante das águas subterrâneas; ao atender apenas 3 critérios será considerado com o potencial de contaminação intermediário, e abaixo de 3 critérios, não será considerado contaminante (ISMAEL & ROCHA, 2019).

4.2.2. Índice de vulnerabilidade de Águas Subterrâneas (GUS)

Para estimar o potencial de lixiviação de agrotóxicos para a água subterrânea foi utilizado o método proposto por Gustafson (1989), conforme equação 1. O índice GUS é calculado por meio dos valores de meia-vida do composto no solo $t_{1/2\text{SOLO}}$ e do coeficiente de adsorção à matéria orgânica Koc (mL g^{-1}).

$$GUS = \log(t_{1/2 \text{ solo}}) \cdot (4 - \log K_{oc})$$

Equação (1)

A partir do resultado deste cálculo é possível classificar os compostos em três categorias de acordo com sua tendência à lixiviação (Tabela 2).

Tabela 2 - índice de GUS associado a lixiviação de contaminantes hídricos.

GUS < 1,8	Não sofre Lixiviação
1,8 < GUS < 2,8	Faixa de Transição
GUS > 2,8	Provável Lixiviação

Fonte: Milhome et al., 2009.

De acordo com o modelo, os princípios ativos investigados são classificados conforme sua tendência a sofrer lixiviação para o aquífero subterrâneo, ou seja, quando o princípio ativo em questão não sofre lixiviação, ele é classificado como não contaminante de água subterrânea; quando o princípio ativo provavelmente sofre lixiviação, ele é classificado como potencial contaminante e quando o princípio ativo se encontra no intervalo entre 1,8 e 2,8, está na faixa de transição (GAMA, OLIVEIRA & CAVALCANTE, 2013).

Em relação ao método de GUS, compostos classificados na faixa de transição e de lixiviação podem oferecer risco potencial de contaminação (MILHOME et al., 2009).

Apesar do método abordar algumas propriedades dos herbicidas sem levar em consideração as particularidades de solo e clima, a análise do potencial de lixiviação pelo índice de GUS pode ser considerada uma ferramenta para a avaliação inicial do potencial de poluição ambiental por herbicidas, pois a conjunção de altas doses, alto potencial de lixiviação e solos com baixa capacidade de retenção sugerem uma situação de alto risco do herbicida para o meio ambiente (PRIMEL ET AL, 2005).

4.3. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS

4.3.1. Método de GOSS

O potencial de contaminação das águas superficiais pode ser previsto pelo método de GOSS (GOSS, 1992), que considera critérios como a meia vida do herbicida no solo ($t_{1/2}$), o coeficiente de adsorção à matéria orgânica (K_{oc}) e a solubilidade em água a 25°C (S) para prever o comportamento do agrotóxico no meio ambiente, conforme na Tabela 3.

Tabela 3 - Critérios de Goss (1992) para Avaliação do Potencial de Contaminação de Águas Superficiais.

POTENCIAL DE TRANSPORTE DO AGROTÓXICO ASSOCIADO AO SEDIMENTO			
	$t_{1/2}$ solo (d)	K_{oc} (mL.g ⁻¹)	S (mg.L ⁻¹)
ALTO POTENCIAL	≥ 40	≥ 1000	-
	≥ 40	≥ 500	≤ 0,5
BAIXO POTENCIAL	≤ 1	-	-
	≤ 2	≤ 500	-
	≤ 4	≤ 900	≥ 0,5
	≤ 40	≤ 500	≥ 0,5
	≤ 40	≤ 900	≥ 2
POTENCIAL DE TRANSPORTE DO AGROTÓXICO DISSOLVIDO EM ÁGUA			
	$t_{1/2}$ solo (d)	K_{oc} (mL.g ⁻¹)	S (mg.L ⁻¹)
ALTO POTENCIAL	> 35	< 100000	≥ 1
	-	≤ 700	≥ 10 e < 100
BAIXO POTENCIAL	-	≥ 100000	-
	≤ 1	≥ 1000	-
	< 35	-	< 0,5

Fonte: Adaptado Goss, 1992.

Os critérios de GOSS são utilizados para avaliar se um agrotóxico ao ser usado na agricultura pode atingir águas de superfície, podendo ser divididos entre aqueles contaminantes que podem ser transportados dissolvidos em água e aqueles que são transportados associados ao sedimento em suspensão (PRIMEL ET AL., 2005). Desta maneira, são classificados como de alto, médio e baixo potencial de acordo com o modelo de GOSS (MARTINI et al, 2012).

Os agrotóxicos que não se enquadram em nenhum dos critérios citados são considerados de potencial intermediário de contaminação para águas superficiais.

4.4. ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE GLIFOSATO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS NO ALTO DA BACIA DO TIBAGI

Para o desenvolvimento dessa etapa do trabalho, o agrotóxico escolhido foi o glifosato, pelo fato de ser o mais utilizado não só no país, como no Mundo. Para estimar a dosagem de uso, considerou-se a soma do volume comercializado dos seguintes princípios a base de glifosato comercializados no estado do Paraná: Equivalente Ácido de Glifosato, Glifosato Potássico, Glifosato, Sal de Potássio de Glifosato.

As concentrações de glifosato nas águas superficiais e subterrâneas foram estimadas para uma avaliação preliminar dos riscos ambientais de agrotóxicos, considerando as possíveis contaminações de corpos hídricos por meio da comparação de suas concentrações calculadas em cenário de uso agrícola.

Utilizou-se como base os cálculos conforme Spadotto & Mingoti (2014) para a estimativa da lixiviação e da concentração de glifosato em água subterrânea e para a estimativa do carreamento e da concentração de glifosato em água superficial.

4.4.1. Estimativa da Lixiviação e da Concentração em Água Subterrânea

O corpo de água subterrâneo considerado no trabalho foi um lençol freático de profundidade de 200 cm desde a superfície do solo, considerando um cenário sem irrigação, sendo adotados valores para o nível do lençol freático.

As propriedades físicas e químicas do solo consideradas foram a densidade do solo (BD), teor de umidade na capacidade de campo (FC), teor de carbono orgânico (OC) e porosidade do solo na zona saturada (p).

Os parâmetros do herbicida glifosato considerados foram dose da aplicação, coeficiente de sorção normalizado para carbono orgânico, meia-vida no solo e padrão de potabilidade.

A dose considerada foi estimada para cada Município de acordo com dados de comércio do glifosato e a área plantada referente ao ano de 2018; o coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (Koc) utilizada foi 1.424 mL.g^{-1} ; a meia-vida ($t_{1/2}$), de 15 dias; e o padrão de potabilidade, de 500 ug.L^{-1} .

O cálculo matemático da lixiviação do agrotóxico no solo proposto por Spadotto & Mingoti (2014) tem como base o conjunto de equações apresentadas por Rao et al. (1976) e Rao et al. (1985). É utilizada a forma generalizada para solos com várias camadas (ou horizontes).

Para estimar o retardo da lixiviação do composto orgânico relativo à percolação da água (RF) e o fator de atenuação (AF) estimada por meio do aporte relativo de massa de um composto orgânico na água subterrânea foi utilizado o conjunto de equações proposto por Rao et al. (1985), que estima a fração de agrotóxico que aplicado à superfície lixivia através do solo a uma determinada profundidade.

$$AF = \exp(-tr \times k) \quad \text{equação (2)}$$

Onde,

AF: Fator de atenuação (massa/massa),

Tr: Tempo de percurso (dias),

K: Constante da taxa de degradação do agrotóxico no solo (1/dias).

A meia-vida do agrotóxico $t_{1/2}$ (dias) está relacionada com a constante da taxa de degradação do agrotóxico k conforme a equação (3).

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}} \quad \text{equação (3)}$$

O tempo de percurso (dias) é calculado pela seguinte equação (4).

$$tr = \left(\frac{L \times FC}{q}\right) \times RF \quad \text{equação (4)}$$

Onde,

L: Distância (m) até o corpo de água subterrâneo,

FC: umidade na capacidade de campo do solo (volume/volume),

q: Taxa de recarga hídrica líquida - (diferença entre a precipitação, adicionada da irrigação, e a evapotranspiração de mm/ano para $m^3/m^2/dia$).

Os dados de precipitação referente ao ano de 2018 para cada cidade foram obtidos por meio do Sistema de Informações Hidrológicas - SIH da SUDERHSA. Como no sistema não constava dados de precipitação das cidades de Cornélio Procópio, adotou-se os dados da cidade de Leópolis pela proximidade. O mesmo ocorreu para a cidade de Ipiranga, onde adotou-se os dados de precipitação de Tibagi.

Os dados de precipitação anual de 2018 das cidades de Apucarana e Sertanópolis foram obtidos no sistema de controle climático da COCAMAR.

A evapotranspiração (Eto) para a região do Alto Tibagi foi determinada através do SISDAGRO no site do Inmet (<http://sisdagro.inmet.gov.br/sisdagro/app/monitoramento/bhcirrigado>), utilizando a média entre os dados referente ao ano de 2018 das estações automática e manual da cidade de Castro. Para o Baixo Tibagi, foram utilizados a média dos dados de evapotranspiração de 2018 das estações de Londrina e Nova Fátima.

Tabela 4 – Dados de Evapotranspiração (Eto) do ano de 2018 de Estações do Alto e Baixo Tibagi.

BHT	Estações	Longitude	Latitude	Altitude (m)	Eto (mm)
ALTO TIBAGI	Castro (Automática)	-24,79°	- 50°	991	545,26
	Castro (Anual)	-24,78°	- 50°	424	562,77
BAIXO TIBAGI	Nova Fátima	-23,42°	- 50,58°	663	1232,8
	Londrina	-23,22°	- 51,1°	585	879,64

Fonte: SISDAGRO, 2018.

As evapotranspirações para as regiões do Alto e Baixo Tibagi, foram estimadas multiplicando pelos valores de KC (Coeficiente de Cultura) para Soja,

Milho e Trigo, com 140, 150 e 160 dias respectivamente, gerados a partir do sistema do SISDAGRO, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Evapotranspiração (Eto) considerada para o Alto e Baixo Tibagi.

	EVAPOTRANSPIRAÇÃO Eto (mm)	EVAPOTRANSPIRAÇÃO Eto (mm)
	ALTO TIBAGI	BAIXO TIBAGI
Média Anual (2018)	554,015	1056,22
Soja (KC = 0,81)	448,75	855,54
Trigo (KC = 0,98)	542,93	1035,09
Milho (KC = 1,07)	592,79	1130,15

Fonte: SISDAGRO, 2018.

Para os cálculos de recarga hídrica para cada Município foram utilizados os valores máximos e mínimos de evapotranspiração, ou seja, para a região do Alto Tibagi foram utilizadas as evapotranspirações 592,79 e 448,75 mm, enquanto para a região do Baixo Tibagi foram utilizadas as evapotranspirações de 1130,15 e 855,54 mm.

O Fator de retardamento RF (adimensional) do movimento do agrotóxico foi obtido conforme Equação 5.

$$RF = 1 + \frac{(BD \times OC \times Koc)}{FC} \quad \text{equação (5)}$$

Onde,

BD: Densidade do solo (g/cm³),

OC: Fração de carbono orgânico do solo (massa/massa),

Koc: Coeficiente de partição do agrotóxico normalizado para a fração de carbono orgânico (mL.g⁻¹).

Os valores dos parâmetros para cada classe de solo (latossolo, argissolo, neossolo, nitossolo) foram adotados conforme estabelecido por Gomes & Spadotto

(2004), considerando uma profundidade/horizonte maior que 40cm. Estes valores são necessários nos estudos da avaliação de risco ambiental de contaminação por agrotóxicos e correspondem à média de perfis de diversas localidades do país. Para o cambissolo, foram utilizados os valores conforme Portugal et al. (2008 apud SILVA, 2018). A Tabela 6 apresenta os valores das propriedades físico-químicas dos solos estudados.

Tabela 6 - Propriedades físico-químicas dos tipos de solos aptos utilizados nos estudos.

SOLOS	Carbono Orgânico OC (g/g)	Densidade BD (g/cm ³)	Capacidade de Campo FC (dm ³ /dm ³)	Porosidade p (v/v)	Autor
LATOSSOLO	0,01 – 0,015	1,1 – 1,2	0,22 – 0,25	0,60 – 0,65	Gomes & Spadotto (2004)
NITOSSOLO	0,005 – 0,01	1,3 - 1,5	0,28 - 0,33	0,55 – 0,65	Gomes & Spadotto (2004)
NEOSSOLO	0,001 – 0,002	1,3 – 1,6	0,16 – 0,18	0,55 – 0,60	Gomes & Spadotto (2004)
CAMBISSOLO	0,0296	1,4	0,4685	0,4763	Portugal et al. (2008 apud SILVA, 2018)
ARGISSOLO	0,010 – 0,02	1,4 - 1,8	0,25 - 0,30	0,60 – 0,65	Gomes & Spadotto (2004)

Fonte: Gomes & Spadotto (2004) e Portugal et al. (2008 apud SILVA, 2018).

A Tabela 7 apresenta valores que permitem avaliar o potencial de adsorção e lixiviação do agrotóxico de acordo com os fatores de Retardo e de Atenuação.

Tabela 7 - Classes de potencial de lixiviação para o Fator de Retardo (RF) Atenuação (AF).

FATOR DE RETARDO (RF)	POTENCIAL DE ADSORÇÃO	FATOR DE ATENUAÇÃO (AF)	POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO
1,0	Muito Baixo	0,0	Nulo
1,0 a 2,0	Baixo	0,0 a 0,0001	Muito Baixo
2,0 a 3,0	Médio	0,0001 a 0,01	Baixo
3,0 a 10,0	Alto	0,01 a 0,1	Médio
> 10,0	Muito Alto	0,1 a 0,25	Alto
-	-	0,25 a 1,0	Muito Alto

Fonte: SILVA, 2018.

A massa (μg) prevista do defensivo agrícola que chega até o corpo de água subterrâneo é calculada conforme equação 6:

$$m = D \times AF \quad \text{equação (6)}$$

Onde,

D é a dose do agrotóxico ($\mu\text{g}/\text{ha}$).

Os dados referentes a área plantada de cada município integrante da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi, foram obtidos junto ao Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA, tomando como base o ano de 2018.

O sistema permite a consulta os dados armazenados no Banco de Tabelas Estatísticas, a Tabela 1612 possui os dados anuais da Produção Agrícola Municipal (área plantada, colhida, quantidade, rendimento e valor da produção), classificados pelo tipo de produto. Está disponível para as unidades de diversos níveis territoriais (Brasil, Grande Região, Unidade da Federação, Município etc), desde 1990.

Os dados pesquisados podem ser visualizados através do link: <https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/1612#resultado>

A partir dessas informações e do fornecimento de informações pela ADAPAR sobre os dados da comercialização do glifosato em alguns dos municípios integrantes da bacia do Tibagi; calculou-se a Dose (D) a partir da relação entre a quantidade de agrotóxicos vendidos para cada Município por área plantada em hectare ($\mu\text{g}/\text{ha}$).

A concentração Cf ($\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$) do agrotóxico na água subterrânea é estimada através da expressão definida na equação 7.

$$Cf = \frac{m}{p \times d \times a} \quad \text{equação (7)}$$

Onde,

m: Massa prevista do agrotóxico que chega até o lençol freático,

p: Porosidade do solo na zona saturada (v/v),

d: Profundidade de mistura dentro do corpo d'água subterrâneo (assumido como 2 m),

a: representa a área de 1 hectare (10.000 m²).

4.4.2. Estimativa do Carreamento e da Concentração em Água Superficial

Para se estimar a concentração do agrotóxico na água superficial, Spadotto & Mingoti (2014) consideraram um cenário definido por Parker et al. (1995), no qual uma área cultivada de 10 hectares está localizada ao redor de um “lago padrão” de 1 hectare e 2 m de profundidade. No cenário proposto, a precipitação que incide na área cultivada contribui, através do escoamento superficial, para o abastecimento do lago.

A estimativa da perda de agrotóxico na água escoada superficialmente M (μg) é feita com base na *Simplified Formula for Indirect Loadings caused by run-off* – SFIL (OECD, 1999), considerando a dose de agrotóxico, conforme modelo descrito na equação 8.

$$M = D \times c \times f \times \exp\left(-3 \times \frac{0,693}{2} \times \frac{t_1}{2}\right) \times \frac{100}{1+Kd} \quad \text{equação (8)}$$

Onde,

D: dose do agrotóxico ($\mu\text{g}/\text{ha}$);

c: é o coeficiente de escoamento superficial, que é a proporção entre volume de água escoada e volume da precipitação;

f: é um fator de correção, produto de três fatores componentes: f1, f2 e f3;

$t_{1/2}$: a meia-vida do agrotóxico no solo (dias);

Kd: coeficiente de sorção do glifosato = $209,4 \text{ mg.L}^{-1}$

Alguns valores do coeficiente de escoamento superficial (c) para áreas rurais, em terras cultivadas são apresentadas na Tabela 8. Esses valores foram originalmente recomendados pelo Serviço de Conservação de Solo dos EUA e posteriormente apresentados em publicações como Cruciani (1989) e Pruski et al. (2004).

Tabela 8 - Valores do coeficiente de escoamento superficial c para áreas rurais, em terras cultivadas.

Declividade do terreno (%)	Textura do Solo		
	Arenoso	Médio	Argiloso
0 - 5	0,30	0,50	0,60
5 - 10	0,40	0,60	0,70
10 - 30	0,50	0,70	0,80

Fonte: Cruciani (1989) e Pruski et al. (2004) citado por Spadotto & Mingoti (2014)

Para a realização dos cálculos foi considerado o solo e a declividade predominante em cada município, conforme dados extraídos dos mapas de Solos e Declividades do Estado do Paraná, obtidos no formato *shapefile* no Instituto de Terras Cartografia e Geologia do Paraná (ITCG) com o auxílio do software Qgis em sua versão 3.8.

Para municípios que apresentaram declividades de 0 – 10%, adotou-se o valor de 10% e o coeficiente de escoamento superficial no valor de 0,65 para solo argiloso (devido a sua predominância na bacia) e para municípios que possuem declividade de 10 – 20%, adotou-se o valor 20% e coeficiente de escoamento superficial de 0,75 também para solo argiloso.

O fator de correção f é adimensional, sendo determinado conforme Equação 9.

$$f = f1 \times f2 \times f3 \quad \text{equação (9)}$$

No quadro 1 são apresentadas as diferenças entre os fatores utilizados para determinar o fator de correção f .

Quadro 1 – Fatores de correção adimensionais.

O fator f1 está relacionado à declividade do terreno na área em torno do lago padrão. Se a declividade é maior ou igual a 20%, $f1 = 1$; no entanto, se a declividade for menor que 20%, $f1 = 0,02153 \times d + 0,001423 \times d^2$; em que d é a declividade (%).
O fator f2 está relacionado à interceptação do agrotóxico pelas plantas cultivadas e é calculado por: $f2 = 1 - i/100$; em que i é a interceptação das plantas (%). Considerou-se que não há plantas cultivadas, sendo $i=0$ e, portanto, $f2 = 1$.
O fator f3, por sua vez, está relacionado à presença de faixa de contenção entre a área de aplicação do agrotóxico e o lago padrão e é calculada por: $f3 = 0,83^w$; em que w é a largura da faixa de contenção vegetada (m). Inicialmente, foi considerado que não há nenhuma faixa de contenção vegetada no entorno das lavouras, o que implica em $w=0$ e, conseqüentemente, $f3 = 1$. Assim como ocorre para o valor de i em f2.

Fonte: Spadotto & Mingoti, 2014.

Na proposição da SFIL, foi assumido que, 3 dias após a aplicação do agrotóxico, ocorre um evento de escoamento superficial. Portanto, a SFIL estima a proporção de agrotóxico aplicado que é perdida em solução na água de escoamento superficial nesse evento. As perdas são, então, calculadas para 10 ha (M_{10}) e a concentração do agrotóxico na água do lago Cl ($\mu\text{g.L}^{-1}$) é estimada pela equação 10.

$$Cl = \frac{M_{10}}{v} \quad \text{equação (10)}$$

Onde,

v: volume de água no “lago padrão” ($2 \cdot 10^7$ litros).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação do Risco de Contaminação em Água Subterrânea pelos Critérios da EPA e GUS

Os critérios da EPA apontam que o coeficiente de adsorção, a meia-vida, a solubilidade em água e a constante de Henry (KH) são as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos mais relevantes no resultado final para sua classificação em relação à contaminação das águas (FERRACINI ET AL., 2001).

A análise do Potencial de Contaminação de Águas Subterrâneas pelo critério EPA foi realizada levando em consideração as propriedades físico-químicas (obtidas na base de dados PPDB) dos principais princípios ativos comercializados no estado do Paraná nos últimos anos, conforme Tabela 9.

Tabela 9 - Análise do Potencial de Contaminação de Águas Subterrâneas - Critério EPA.

Princípio Ativo	S (mg.L ⁻¹)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	KH (Pa.m ³ /mol)	t _{1/2} SOLO (d)	t _{1/2} ÁGUA (d)	Critério EPA
Critério EPA	>35	< 300 a 500	< 10⁻²	> 14 a 21	> 175	POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO Alto > 3 Intermediário = 3 Baixo < 3
Glifosato	10500	1424	2,10 X 10 ⁻⁷	15	74,5	Potencial Intermediário
Paraquate	620000	100000	4,00 X 10 ⁻¹²	3000	-	Potencial Intermediário
Atrazina	35	100	1,50 X 10 ⁻⁴	75	80	Alto Potencial
Mancozebe	6,2	998	6,17 X 10 ⁻²	0,05	76	Baixo Potencial
2,4-D	24300	39,3	4,0 X 10 ⁻⁰⁶	4,4	18,2	Potencial Intermediário
Cletodim	5450	-	1,4 X 10 ⁻⁷	0,55	16,7	Baixo Potencial
Acefato	790000	302	5,15 X 10 ⁻⁰⁸	3	-	Baixo Potencial
Imidacloprido	610	-	1,7 X 10 ⁻¹⁰	191	129	Potencial Intermediário
Tebuconazol	36	-	1,00 X 10 ⁻⁰⁵	63	365	Alto Potencial
Trifloxistrobina	0,61	-	2,30 X 10 ⁻⁰³	0,34	2,4	Baixo Potencial

Fonte: Autoria Própria, 2020.

Tabela 9 - Análise do Potencial de Contaminação de Águas Subterrâneas - Critério EPA.

Princípio Ativo	S (mg.L ⁻¹)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	KH (Pa.m ³ /mol)	t _{1/2} SOLO (d)	t _{1/2} ÁGUA (d)	Critério EPA
Picoxistrobina	3,1	965	6,00 X 10 ⁻⁰⁴	24,4	56	Baixo Potencial
Piraclostrobina	1,9	9304	5,31 X 10 ⁻⁶	41,9	28	Baixo Potencial
Ciproconazol	93	-	5,00 X 10 ⁻⁰⁵	142	1000	Alto Potencial
Diurrom	35,6	680	2,00 X 10 ⁻⁰⁶	146,6	48	Potencial Intermediário
Clorotalonil	0,81	2632	2,50 X 10 ⁻⁰²	3,53	0,57	Baixo Potencial
Bifentrina	0,001	236610	7,74 X 10 ⁻⁰⁵	26	161	Baixo Potencial

Fonte: Autoria Própria, 2020.

Os princípios que apresentam mais propriedades físico-químicas que se enquadram nos critérios EPA (em destaque na cor vermelha) são considerados contaminantes potenciais de águas subterrâneas, apresentando alta solubilidade em água, baixa adsorção à matéria orgânica no solo e tempo de meia-vida no solo relativamente alto.

Considerando que os critérios do EPA estabelecem um intervalo para os critérios K_{oc} (< 300-500 mL.g⁻¹) e Meia-vida no solo (>14-21 dias), entende-se que valores de K_{oc} abaixo de 300 mL.g⁻¹ e meia-vida maior que 14 dias, se enquadram nos critérios que favorecem o potencial contaminante do agrotóxico. Os agrotóxicos que se enquadram em mais de 3 critérios EPA indicam um maior potencial de risco de transporte, são considerados de alto potencial contaminante de águas subterrâneas, pois maiores são as chances de atingirem o lençol freático.

Dentre os 16 princípios avaliados, 3 apresentaram alto potencial de contaminação de águas subterrâneas: atrazina, tebuconazol e ciproconazol, que atenderam mais de 3 critérios da EPA. 5 princípios apresentaram potencial intermediário de contaminação: glifosato, paraquate, 2,4-D, imidacloprido e diurrom; e 8 princípios não oferecem a priori risco de contaminação: cletodim, picoxistrobina, piraclostrobina, bifentrina, mancozebe, acefato, trifloxistrobina e clorotalonil.

A Tabela 10 apresenta uma comparação da avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por agrotóxicos pelos critérios EPA e GUS.

Considerou-se a comparação entre os dois critérios para estimar o risco de contaminação em água subterrânea: alto, médio e baixo.

Tabela 10 - Avaliação do Potencial de Contaminação em Água Subterrânea pelos Critérios da EPA e GUS.

	CRITÉRIO EPA	CRITÉRIO GUS		RISCO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA
	ANÁLISE EPA	ÍNDICE GUS = $\log(t^{1/2}/z_{\text{solo}}) \times (4 - \log K_{oc})$	ANÁLISE GUS GUS < 1,8 = Não Lixívia 1,8 < GUS < 2,8 = Transição GUS > 2,8 = Lixívia	
Glifosato	Potencial Intermediário	0,99	Não Lixívia	BAIXO
Paraquate	Potencial Intermediário	-3,47	Não Lixívia	BAIXO
Atrazina	Alto Potencial	3,75	Provável Lixiviação	ALTO
Mancozebe	Baixo Potencial	-1,30	Não Lixívia	BAIXO
2,4-D	Potencial Intermediário	1,54	Não Lixívia	BAIXO
Cletodim	Baixo Potencial	-	-	MÉDIO
Acefato	Baixo Potencial	0,72	Não Lixívia	BAIXO
Imidacloprido	Potencial Intermediário	-	-	MÉDIO
Tebuconazol	Alto Potencial	-	-	ALTO
Trifloxistrobina	Baixo Potencial	-	-	BAIXO
Picoxistrobina	Baixo Potencial	1,40	Não Lixívia	BAIXO
Piraclostrobina	Baixo Potencial	0,05	Não Lixívia	BAIXO
Ciproconazol	Alto Potencial	-	-	ALTO
Diuron	Potencial Intermediário	2,53	Faixa de Transição	MÉDIO
Clorotalonil	Baixo Potencial	0,32	Não Lixívia	BAIXO
Bifentrina	Baixo Potencial	-1,94	Não Lixívia	BAIXO

Fonte: Autoria Própria, 2020.

Alguns princípios não foram avaliados pelos critérios de GUS por falta de informações relacionada as suas propriedades físico-químicas, para estes, considerou-se apenas os critérios EPA.

Dentre os agrotóxicos mais utilizados no Paraná, a atrazina apresentou potencial contaminante para águas subterrâneas, tanto pelos critérios EPA quanto pelo índice de GUS.

Considerando ambos os critérios, 3 dos 16 princípios oferecem alto risco de contaminação de águas subterrâneas: atrazina, tebuconazol e ciproconazol. 3 princípios apresentaram potencial intermediário: cletodim, imidacloprido, e o diurom. E o restante não apresentam risco preliminar de contaminação de águas subterrâneas: glifosato, paraquate, acefato, 2,4-D, mancozebe, trifloxistrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, clorotalonil e bifentrina.

Ferracini et al. (2001) ao comparar os resultados da análise do potencial de contaminação de águas subterrâneas, baseados nos critérios da EPA com o índice de GUS verificou que o coeficiente de adsorção e a meia-vida no solo são as propriedades mais relevantes dos agrotóxicos.

Ismael & Rocha (2019) realizaram um estudo com o objetivo de estimar o potencial de contaminação das águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos aplicados em uma área sucroalcooleira na região metropolitana de João Pessoa, município de Santa Rita/Paraíba, dentre os princípios que apresentaram tendência de contaminação potencial das águas subterrâneas estão: o glifosato, o 2,4-D, o imidacloprido e diurom, e o paraquate apresentou baixo potencial contaminante.

Gama, Oliveira & Cavalcanti (2013) elaboraram um inventário de agrotóxicos no semiárido cearense, no qual foi realizado um levantamento a respeito do lançamento dos princípios ativos de 201 agrotóxicos na região do Baixo Jaguaribe e Litoral de Aracati. Posteriormente, foi realizado um diagnóstico do risco de contaminação dos recursos hídricos da região, utilizando os métodos de GUS e EPA e o Método de Goss.

O inventário mostrou que uma grande quantidade de agrotóxicos está sendo lançada na região do semiárido cearense, onde o perfil toxicológico e ambiental dos agrotóxicos lançados é um fator preocupante, visto que observou-se

que a adoção de agrotóxicos perigosos e com maior potencial de contaminação parece ser predominante e crescente na região.

Pelos critérios do EPA, Gama, Oliveira & Cavalcanti (2013) classificaram como de alto potencial contaminantes de águas subterrâneas os princípios ativos: glifosato, paraquate, atrazina, 2,4-D, cletodim, imidacloprido, tebuconazol, ciproconazol, diurom e bifentrina. Pelos critérios de GUS, apresentaram alto potencial de contaminação os princípios: atrazina, imidacloprido e ciproconazol. O tebuconazol apresentou-se na faixa de transição e o cletodim e a trifloxistrobina foram avaliados como não contaminantes.

A discordância no diagnóstico do risco de contaminação entre os métodos GUS e EPA poderia ser justificada pelas especificações dos critérios adotados em cada modelo, visto que o critério da EPA utiliza um número maior de propriedades em sua avaliação em relação ao modelo GUS.

Porém, no estudo realizado, não foram encontrados em amostras de águas subterrâneas, levando os autores a concluir que esse comportamento é devido às propriedades físicas e químicas do solo, aliado às dos agrotóxicos, que favorecem a retenção pelo solo (Gama, Oliveira & Cavalcanti, 2013).

Para um diagnóstico mais preciso e real do risco de contaminação da água subterrânea, Coutinho et al. (2008) recomendam que sejam realizados estudos de simulação de lixiviação de herbicidas com a consequente validação em campo.

5.1. Avaliação do Potencial de Contaminação em Água Superficial pelo Método de GOSS

Para avaliação do potencial de contaminação em águas superficiais, os critérios considerados pelo método de Goss foram o coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (Koc), a solubilidade (S) e a meia-vida ($t_{1/2}$ solo) dos principais agrotóxicos utilizados na região, conforme os critérios de Goss apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Propriedades físico-química dos principais agrotóxicos usados no Paraná

PRINCÍPIO ATIVO	$t_{1/2}$SOLO	Koc (mL.g⁻¹)	S (mg.L⁻¹)
Glifosato	15	1424	10500
Paraquate	3000	100000	620000
Atrazina	75	100	35
Mancozebe	0,05	998	6,2
2,4-D	4,4	39,3	24300
Cletodim	0,55	-	5450
Acefato	3	302	790000
Imidacloprido	191	-	610
Tebuconazol	63	-	36
Trifloxistrobina	0,34	-	0,61
Picoxistrobina	24,4	965	3,1
Piraclostrobina	41,9	9304	1,9
Ciproconazol	142	-	93
Diurom	146,6	680	35,6
Clorotalonil	3,53	2632	0,81
Bifentrina	26	236610	0,001

Fonte: Pesticide Properties DataBase: PPDB, 2020.
Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>>

A alta solubilidade em água indica a probabilidade do composto a ser removido do solo, como no glifosato, acefato, paraquate e cletodim, que apresentam maior tendência de serem carregados pela chuva ou pela água proveniente da irrigação e conseqüentemente atingir os corpos d'água.

O coeficiente de adsorção a matéria orgânica (Koc) revela o potencial de mobilidade deste composto, assim como a meia-vida, que tem como objetivo observar as condições que o composto consegue ficar em mobilidade por um determinado tempo, analisando as variáveis como clima e solo.

De acordo com Ferracini et al. (2001), no caso de agrotóxicos que apresentam valores de Koc reduzidos, a meia-vida passa a exercer influência na lixiviação. Quanto maior o valor de $t_{1/2}$ maior será o potencial de contaminação das águas, dado o maior tempo necessário para a degradação do agrotóxico no solo e sua consequente permanência no ambiente.

A partir da análise das propriedades físico-químicas de cada um dos agrotóxicos, conforme os critérios de Goss, o potencial de contaminação das águas superficiais, tanto pelo transporte associado ao sedimento, como do transporte dissolvido em água, foi classificado em Alto, Médio e Baixo, conforme Tabela 12.

Tabela 12 – Análise do Potencial de Contaminação de Águas Superficiais de acordo com os Critérios de GOSS.

PRINCÍPIO ATIVO	Potencial de Transporte associado ao Sedimento		Potencial de Transporte Dissolvido em Água	
	CRITÉRIO	POTENCIAL	CRITÉRIO	POTENCIAL
Glifosato	NA	MÉDIO	NA	MÉDIO
Paraquate	$t_{1/2} \geq 40$ KOC ≥ 1000	ALTO	NA	MÉDIO
Atrazina	NA	MÉDIO	$t_{1/2} > 35$ KOC < 100000 S ≥ 1	ALTO
Mancozebe	$t_{1/2} < 1$	BAIXO	NA	MÉDIO
2,4-D	$t_{1/2} \leq 40$	BAIXO	NA	MÉDIO
Cletodim	$t_{1/2} < 1$	BAIXO	NA	MÉDIO
Acefato	$t_{1/2} \leq 4$ KOC ≤ 900 S $\geq 0,5$	BAIXO	NA	MÉDIO
Imidacloprido	NA	MÉDIO	NA	MÉDIO
Tebuconazol	NA	MÉDIO	NA	MÉDIO
Trifloxistrobina	$t_{1/2} \leq 1$	BAIXO	NA	MÉDIO
Picoxistrobina	NA	MÉDIO	NA	MÉDIO

Fonte: Autoria Própria, 2020.

Tabela 132 – Análise do Potencial de Contaminação de Águas Superficiais de acordo com os Critérios de GOSS.

PRINCÍPIO ATIVO	Potencial de Transporte associado ao Sedimento		Potencial de Transporte Dissolvido em Água	
	CRITÉRIO	POTENCIAL	CRITÉRIO	POTENCIAL
Piraclostrobina	$t_{1/2} \geq 40$ KOC ≥ 1000	ALTO	$t_{1/2} > 35$ KOC < 100000 S ≥ 1	ALTO
Ciproconazol	NA	MÉDIO	NA	MÉDIO
Diurom	NA	MÉDIO	$t_{1/2} > 35$ KOC < 100000 S ≥ 1	ALTO
Clorotalonil	NA	MÉDIO	NA	MÉDIO
Bifentrina	NA	MÉDIO	$t_{1/2} < 35$ S $\leq 0,5$	BAIXO

Fonte: Autoria Própria, 2020.

Dentre os principais compostos utilizados no estado do Paraná, tanto o paraquate quanto a piraclostrobina apresentam alto potencial de contaminação pelos critérios estabelecidos por Goss através do transporte associado ao sedimento.

A atrazina, a piraclostrobina e o diurom apresentam elevado potencial de contaminação pelo transporte dissolvido em água. O glifosato, imidacloprido, tebuconazol, picoxistrobina, ciproconazol e clorotalonil apresentaram potencial intermediário de contaminação de águas superficiais por meio do transporte associado ao sedimento ou dissolvido em água.

Dentre os princípios ativos avaliados por Ismael & Rocha (2019) pelo método de Goss na região metropolitana de João Pessoa, município de Santa Rita/Paraíba, o paraquate também apresentou alto potencial de contaminação de água superficial associado ao sedimento, o glifosato, o diurom e o imidacloprido apresentaram potencial médio e o 2,4-D baixo potencial. Já em relação ao potencial de contaminação de água superficial dissolvido em água, o paraquate, o diuron e o imidacloprido apresentaram alto potencial, enquanto o glifosato e o 2,4-D apresentaram potencial médio.

Os princípios ativos avaliados por Gama, Oliveira e Cavalcante (2013) que apresentaram alto risco de contaminação de águas superficiais associado ao sedimento foram o paraquate e o diurom, enquanto o mancozebe, o 2,4-D, o

cletodim e o acefato apresentaram baixo risco de contaminação. Já em relação ao risco de contaminação associado apenas a água, apresentaram potencial contaminante: a atrazina, o imidacloprido, o tebuconazol, o ciproconazol e o diurom.

Da Silva & Milhome (2019) avaliaram o risco de contaminação por agrotóxicos em águas superficiais situadas na Bacia do Baixo Jaguaribe - CE pelo método de Goss, visto que os herbicidas representam a classe de agrotóxicos mais comercializados no Brasil, agravado pelos índices de câncer elevados na população do Baixo Jaguaribe e que estudos sugerem uma relação com a utilização indiscriminada de agrotóxicos. Assim, dentre os agrotóxicos avaliados pelos autores, o paraquate foi classificado com alto potencial de contaminação através do transporte associado ao sedimento, e a atrazina com alto potencial de contaminação pelo transporte dissolvido em água.

Alguns resultados divergentes podem ser justificados pelo fato de cada autor utilizar uma base de dados com informações sobre agrotóxicos, que por vezes, sofrem variações.

Segundo Prata (2002), muitos estudos já detectaram a atrazina tanto em águas superficiais quanto subterrâneas, que está entre as mais utilizadas no mundo. Ela possui baixos valores de coeficiente de sorção e meia-vida podendo ser superior a 100 dias em alguns solos, o que sugere um grande potencial de mobilidade.

Em relação ao glifosato, Brito et al. (2001) realizaram uma avaliação preliminar do risco de contaminação por agrotóxicos aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros no Nordeste brasileiro, e o glifosato apresentou risco de contaminação em relação as águas superficiais quando associado ao sedimento.

É possível que o glifosato seja encontrado ligado ao material em suspensão nas amostras de água provenientes de locais em que tenha sido aplicado diretamente para controle de ervas aquáticas. Entretanto, a contaminação de lençóis subterrâneos por glifosato é pouco provável, pois normalmente não sofre lixiviação, devido à forte interação deste composto com o solo (BRITO et al., 2001).

A identificação desse tipo de dados traz informações importantes para os órgãos ambientais e para o gerenciamento dos recursos hídricos. Esses resultados também servem de alerta para aos agricultores que manejam os compostos, a fim de que utilizem medidas preventivas de controle e de segurança do trabalho. Nesse

contexto, é importante fazer um monitoramento destes compostos nos recursos hídricos da região, pois podem vir causar problemas de saúde na população (DA SILVA & MILHOME, 2019).

5.2. Estimativa da concentração de glifosato nas águas subterrâneas e superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi

5.2.1. Estimativa da Concentração de Glifosato em Água Subterrânea

A Figura 19 apresenta alguns dados relacionados aos municípios que integram a BHT: o tipo de solo e a declividade (%) predominante em cada município, o volume de glifosato comercializado (tonelada) e a área plantada (hectare) de cada município, a dose estimada ($\mu\text{g}/\text{ha}$), a precipitação (mm/ano), evapotranspiração (mm/ano) referente ao K máx e K mín e a recarga hídrica Q (m/d) determinada para a evapotranspiração máxima e mínima.

Figura 19 – Dados levantados em relação aos Municípios da BHT.

MUNICÍPIOS	TIPO DE SOLO	DECLIVIDADE	GLIFOSATO+	ÁREA PLANTADA	DOSE	PRECIPITAÇÃO	EVAPOTRANSPIRAÇÃO - Eto		RECARGA HÍDRICA - q	
		(%)	(tonelada)	(ha)	(μ /ha)	(mm/ano)	K mín (mm/ano)	K max (mm/ano)	Q MIN (m/d)	Q MAX (m/d)
Apucarana (PR)	Nitossolo	0 a 10	102,603840	36686	2796811860	1842	855,54	1130,16	0,0027	0,0020
Arapongas (PR)	Nitossolo	0 a 10	95,016676	37619	2525762928	1652,4	855,54	1130,16	0,0022	0,0014
Assaí (PR)	Nitossolo	0 a 10	145,074698	45047	3220518523	1817,8	855,54	1130,16	0,0026	0,0019
Cambé (PR)	Nitossolo	0 a 10	180,736791	74299	2432560207	1340,2	855,54	1130,16	0,0013	0,0006
Carambeí (PR)	Latossolo	0 a 10	156,038734	41472	3762508065	1091,3	448,75	592,79	0,0018	0,0014
Castro (PR)	Cambissolo	0 a 10	521,469682	123430	4224821207	1224,7	448,75	592,79	0,0021	0,0017
Cornélio Procópio (PR)	Nitossolo	0 a 10	153,458537	72016	2130895034	1407,2	855,54	1130,16	0,0015	0,0008
Ibiporã (PR)	Nitossolo	0 a 10	93,931298	32796	2864108368	1541,1	855,54	1130,16	0,0019	0,0011
Imbituva (PR)	Latossolo	0 a 10	116,520754	44136	2640038844	1068,6	448,75	592,79	0,0017	0,0013
Ipiranga (PR)	Cambissolo	0 a 10	119,424469	40437	2953346406	1259,8	448,75	592,79	0,0022	0,0018
Irati (PR)	Argissolo	0 a 10	129,468870	62576	2068986030	1427,3	448,75	592,79	0,0027	0,0023
Ivaí (PR)	Neossolo	0 a 10	97,119940	38053	2552228209	1286,8	448,75	592,79	0,0023	0,0019
Leópolis (PR)	Neossolo	0 a 10	105,058454	44446	2363732480	1407,2	855,54	1130,16	0,0015	0,0008
Londrina (PR)	Nitossolo	0 a 10	326,937162	104701	3122579171	1449,6	855,54	1130,16	0,0016	0,0009
Marilândia do Sul (PR)	Latossolo	0 a 10	111,192246	43699	2544503217	1628,2	855,54	1130,16	0,0021	0,0014
Ortigueira (PR)	Neossolo	0 a 10	130,958192	55000	2381058031	1341,2	448,75	592,79	0,0024	0,0021
Palmeira (PR)	Cambissolo	0 a 10	335,995766	81727	4111196623	1270,3	448,75	592,79	0,0023	0,0019
Piraí do Sul (PR)	Latossolo	0 a 10	209,160868	57223	3655188795	1204,1	448,75	592,79	0,0021	0,0017
Ponta Grossa (PR)	Latossolo	0 a 10	316,940624	95658	3313268351	1298,4	448,75	592,79	0,0023	0,0019
Primeiro de Maio (PR)	Latossolo	0 a 10	139,660025	46849	2981067361	1386,3	855,54	1130,16	0,0015	0,0007
Reserva (PR)	Neossolo	0 a 10	85,413877	42437	2012721844	1471,8	448,75	592,79	0,0028	0,0024
Rolândia (PR)	Nitossolo	0 a 10	167,518953	49345	3394851618	1536,8	855,54	1130,16	0,0019	0,0011
Sertaneja (PR)	Latossolo	10 a 20	167,218798	63995	2612997855	1568,8	855,54	1130,16	0,0020	0,0012
Sertanópolis (PR)	Nitossolo	10 a 20	174,983237	59122	2959697525	1532	855,54	1130,16	0,0019	0,0011
Teixeira Soares (PR)	Cambissolo	0 a 10	148,942859	57633	2584332910	1350,7	448,75	592,79	0,0025	0,0021
Tibagi (PR)	Latossolo	0 a 10	479,622476	167834	2857719387	1259,8	448,75	592,79	0,0022	0,0018
Ventania (PR)	Cambissolo	0 a 10	133,818494	37844	3536055758	1007,8	448,75	592,79	0,0015	0,0011

Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 20 - Concentrações estimadas de glifosato em Águas Subterrâneas

MUNICÍPIOS	RF	TR MÍN (dias)	TR MAX (dias)	AF MIN	AF MAX	M MIN	M MAX	Cf MÍN (μ/L)	Cf MÁX (μ/L)
Apucarana (PR)	50,023	11290,483	15646,227	0	0	0	0	0	0
Arapongas (PR)	50,023	13976,872	21326,612	0	0	0	0	0	0
Assaí (PR)	50,023	11574,429	16196,862	0	0	0	0	0	0
Cambé (PR)	50,023	22980,254	53026,138	0	0	0	0	0	0
Carambeí (PR)	88,106	23522,917	30319,653	0	0	0	0	0	0
Castro (PR)	126,956	55956,845	68711,864	0	0	0	0	0	0
Cornélio Procópio (PR)	50,023	20189,265	40202,173	0	0	0	0	0	0
Ibiporã (PR)	50,023	16246,003	27102,764	0	0	0	0	0	0
Imbituva (PR)	88,106	24384,367	31766,146	0	0	0	0	0	0
Ipiranga (PR)	126,956	53535,187	65096,046	0	0	0	0	0	0
Irati (PR)	13,428	2754,686	3230,157	0	0	0	0	0	0
Ivaí (PR)	19,219	2845,959	3436,631	0	0	0	0	0	0
Leópolis (PR)	19,219	4323,417	8609,067	0	0	0	0	0	0
Londrina (PR)	50,023	18748,291	34866,047	0	0	0	0	0	0
Marilândia do Sul (PR)	88,106	19561,838	30348,265	0	0	0	0	0	0
Ortigueira (PR)	19,219	2672,481	3186,831	0	0	0	0	0	0
Palmeira (PR)	126,956	52850,969	64087,193	0	0	0	0	0	0
Piraí do Sul (PR)	88,106	20010,128	24725,017	0	0	0	0	0	0
Ponta Grossa (PR)	88,106	17789,266	21420,686	0	0	0	0	0	0
Primeiro de Maio (PR)	88,106	28477,372	59009,331	0	0	0	0	0	0
Reserva (PR)	19,219	2331,319	2713,343	0	0	0	0	0	0
Rolândia (PR)	50,023	16348,545	27389,362	0	0	0	0	0	0
Sertaneja (PR)	88,106	21190,940	34457,984	0	0	0	0	0	0
Sertanópolis (PR)	50,023	16464,551	27716,529	0	0	0	0	0	0
Teixeira Soares (PR)	126,956	48139,823	57288,746	0	0	0	0	0	0
Tibagi (PR)	88,106	18635,904	22660,305	0	0	0	0	0	0
Ventania (PR)	126,956	77666,960	104623,295	0	0	0	0	0	0

RF = Fator de Retardo; TR = Tempo de Percurso (dias); AF = Fator de Atenuação; M = Massa de Glifosato no lençol freático (μg); Cf = Concentração Final de Glifosato na Água Subterrânea ($\mu.L^{-1}$).

Fonte: Autoria própria, 2020.

O valor do fator de retardo (RF) está associado ao potencial de adsorção do agrotóxico no solo, tendo em vista que os municípios avaliados apresentaram valores de RF maior do que 10, o potencial de adsorção é muito alto, conforme classificação apresentada na Tabela 7. Desta forma, quanto maior o potencial de adsorção no solo, menor a probabilidade do agrotóxico atingir as águas subterrâneas. O fator de atenuação (AF) está associado ao potencial de lixiviação do agrotóxico, quanto mais próximo de zero for o fator de atenuação, menor o potencial de lixiviação, portanto a chance do glifosato atingir as águas subterrâneas no cenário apresentado é nula.

As concentrações estimadas indicam que a presença de glifosato em corpos d'água subterrâneos é nula ou muito próximas de zero (FIGURA 20). No entanto, deve-se considerar que os latossolos e o nitossolos são solos que mais predominam nas áreas da BHT.

Nos latossolos pode ser que ocorra maiores concentrações de agrotóxicos devido ao baixo teor de matéria orgânica, com estrutura granular estável, bem drenados, o que favorece a movimentação vertical de solutos.

Nos nitossolos, embora sejam ricos em argila e matéria orgânica, apresentam alta relação macro/microporos, o que favorece a movimentação vertical de agrotóxicos.

Moraes e Spadotto (2011) estimaram concentrações de glifosato e AMPA em água subterrânea, considerando um cenário com condições ambientais críticas, como um lençol freático raso a 2 metros da superfície do solo e o solo neossolo quartzarênico (favorece a percolação da água e a lixiviação de solutos). Tanto o Glifosato quanto o AMPA apresentaram baixas concentrações estimadas na água subterrânea com valores de 2,21 e 0,24 μL respectivamente. Quando comparadas com os respectivos padrões de potabilidade de água, mostraram níveis aceitáveis de potabilidade.

Romagnoli & Manzione (2018) estimaram concentrações de glifosato dentro dos padrões de potabilidade, com concentrações muito próximas ou iguais a zero para as águas subterrâneas do Pontal do Paranapanema. Os autores explanaram que isto ocorre pelo fato do herbicida apresentar um elevado coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (Koc) e elevada taxa de degradação no solo, restringindo sua mobilidade. Em regiões de latossolo vermelho distroférico, o

glifosato também apresentou resultados de mobilidade potencial muito baixa, não evidenciando risco de contaminação de águas subterrâneas (ANDRADE et al., 2011).

De acordo com Romagnoli & Manzione (2018), em seus estudos da região do Pontal do Paranapanema, as áreas com maior potencialidade de contaminação das águas subterrâneas foram regiões com solos de boa drenagem e pobres em matéria orgânica, o que facilita a percolação vertical dos defensivos.

Ferracini et al. (2001) observaram que o teor de carbono orgânico é um parâmetro que exerce grande influência no fluxo descendente de agrotóxicos nos solos, pois quanto maior a presença de matéria orgânica no solo, menor o seu potencial de lixiviação e, conseqüentemente, da contaminação de água subterrânea. Para solos com teores similares de matéria orgânica, as maiores vulnerabilidades para a contaminação das águas acontecem nos solos em que o lençol freático é menos profundo.

Quanto menor for o coeficiente de adsorção (K_{oc}), maior será o potencial de lixiviação do ingrediente ativo, pois sua capacidade de sorção em relação ao solo é reduzida (FILIZOLA et al., 2002; ROSA, PINHEIRO & SILVA, 2007).

Assim, é desejável que os princípios ativos tenham um alto potencial de retardo (RF), diminuindo o transporte dessas moléculas do solo até o lençol freático (SILVA, 2018). Desta forma, quanto maior o fator de atenuação (AF), maior é o potencial de contaminação das águas subterrâneas.

De acordo com Pessoa-de-Souza (2017), quanto menor os níveis de adsorção de um ingrediente ativo no solo, maiores serão os efeitos ecotoxicológicos, bem como a capacidade de biodegradação pelos microrganismos. Em contrapartida, aumentam as possibilidades dos produtos descenderem mais profundamente no perfil do solo e se tornarem indisponíveis para degradação direta.

Pessoa-de-Souza (2017) explanaram que teoricamente e desconsiderando as particularidades de cada molécula, os agrotóxicos têm maior tendência a sofrer lixiviação do que escoamento superficial. Além disso, a passagem de forma lenta pelos poros exerce papel de dispersão dos produtos pelo solo, estimulando moléculas com tendência a adsorção em óxidos e hidróxidos a ligarem-se de forma pouco reversível nos coloides.

No entanto, as interações de cada molécula com o meio variam e alguns princípios fogem às regras gerais estabelecidas em laboratório, como o glifosato, o glufosinato, o paraquate e diquat que apresentam relação inversa de solubilidade, pois podem adsorver em matéria orgânica e também apresentar boa afinidade com os óxidos de ferro e alumínio.

Pelo fato das águas subterrâneas estarem confinadas, a sua qualidade tende a ser boa, o que dispensaria um tratamento mais sofisticado para torna-la apta ao consumo humano.

Contudo, a problemática relacionada a essas águas, está no seu uso atual e no volume potencialmente explorável dessas reservas hídricas, sendo importante a ampliação das redes de monitoramento das águas subterrâneas, a fim de subsidiar um maior conhecimento sobre o volume atualmente explorável e sobre a sua qualidade (INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ; GOVERNO DO ESTADO; COBRAPE, 2013).

Os aquíferos são mais protegidos da poluição, devido às baixas velocidades de infiltração e aos processos biológicos, físicos e químicos que ocorrem no solo e na zona não saturada (onde a água e o ar preenchem os espaços vazios entre os grânulos). Contudo, ao contrário das águas superficiais, uma vez ocorrida a poluição, as baixas velocidades de fluxo tendem a promover uma recuperação muito lenta da qualidade (FERREIRA et al., 2007).

Além disso, a utilização das águas subterrâneas sem critérios definidos reflete de forma negativa na disponibilidade desse recurso. O estudo dos sistemas aquíferos, baseados na geração de informações específicas, é uma forma de evitar possíveis e futuras situações de estresse hídrico.

É importante um melhor conhecimento a respeito da hidrogeologia para eficiente gestão dos recursos hídricos, tanto da água subterrânea quanto da superficial, visto que ambos se inter-relacionam em eventos vinculados ao ciclo hidrológico, como através da recarga subterrânea gerada pela infiltração da precipitação e dos rios influentes, como também por meio da descarga subterrânea, proporcionando a manutenção dos níveis de base dos rios em períodos de estiagem (INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ; GOVERNO DO ESTADO; COBRAPE, 2013).

5.2.2. Estimativa da Concentração de Glifosato em Água Superficial

As concentrações de glifosato estimada para as águas superficiais variam de $9,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Reserva) à $45,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Sertanópolis). Os municípios que integram a BHT que apresentam maiores chances de contaminação de suas águas superficiais são Sertanópolis, Sertaneja, Castro, Palmeira, Carambeí e Piraí do Sul. E municípios que apresentaram menores concentrações de glifosato foram Reserva, Irati, Cornélio Procópio, Leopólis, Ortigueira e Cambé, respectivamente.

Figura 21 - Concentrações de glifosato estimadas em Águas Superficiais

MUNICÍPIOS	GLIFOSATO (t)	ÁREA PLANTADA (ha)	D (µg/ha)	DECLIVIDADE (%)	FATOR DE CORREÇÃO (f)	PERDA DE SOLO (M)	CONCENTRAÇÃO (µg/L)
Apucarana (PR)	102,60384	36686	2796811860	10	0,3576	268989402	13,4
Arapongas (PR)	95,01668	37619	2525762928	10	0,3576	242920687	12,1
Assaí (PR)	145,07470	45047	3220518523	10	0,3576	309740302	15,5
Cambé (PR)	180,73679	74299	2432560207	10	0,3576	233956715	11,7
Carambeí (PR)	156,03873	41472	3762508065	10	0,3576	361867313	18,1
Castro (PR)	521,46968	123430	4224821207	10	0,3576	406331275	20,3
Cornélio Procópio (PR)	153,45854	72016	2130895034	10	0,3576	204943417	10,2
Ibiporã (PR)	93,93130	32796	2864108368	10	0,3576	275461788	13,8
Imbituva (PR)	116,52075	44136	2640038844	10	0,3576	253911419	12,7
Ipiranga (PR)	119,42447	40437	2953346406	10	0,3576	284044448	14,2
Irati (PR)	129,46887	62576	2068986030	10	0,3576	198989185	9,9
Ivaí (PR)	97,11994	38053	2552228209	10	0,3576	245466042	12,3
Leópolis (PR)	105,05845	44446	2363732480	10	0,3576	227337060	11,4
Londrina (PR)	326,93716	104701	3122579171	10	0,3576	300320774	15,0
Marilândia do Sul (PR)	111,19225	43699	2544503217	10	0,3576	244723075	12,2
Ortigueira (PR)	130,95819	55000	2381058031	10	0,3576	229003382	11,5
Palmeira (PR)	335,99577	81727	4111196623	10	0,3576	395403186	19,8
Piraí do Sul (PR)	209,16087	57223	3655188795	10	0,3576	351545651	17,6
Ponta Grossa (PR)	316,94062	95658	3313268351	10	0,3576	318660716	15,9
Primeiro de Maio (PR)	139,66002	46849	2981067361	10	0,3576	286710571	14,3
Reserva (PR)	85,41388	42437	2012721844	10	0,3576	193577856	9,7
Rolândia (PR)	167,51895	49345	3394851618	10	0,3576	326507163	16,3
Sertaneja (PR)	167,21880	63995	2612997855	20	0,9998	810726741	40,5
Sertanópolis (PR)	174,98324	59122	2959697525	20	0,9998	918296173	45,9
Teixeira Soares (PR)	148,94286	57633	2584332910	10	0,3576	248553781	12,4
Tibagi (PR)	479,62248	167834	2857719387	10	0,3576	274847314	13,7
Ventania (PR)	133,81849	37844	3536055758	10	0,3576	340087775	17,0

Onde, D = Dose (µg/L).

Fonte: Autoria própria, 2020.

Os municípios que apresentam maior volume comercializado de glifosato são Castro, Tibagi, Palmeira, Londrina e Ponta Grossa, respectivamente (ADAPAR, 2020). As doses de glifosato “D” ($\mu\text{g}/\text{ha}$) foram estimadas a partir da relação do volume comercializado de glifosato por área plantada em cada município analisado, as maiores doses estimadas foram nos municípios de Castro, Palmeira, Carambeí, Piraí do Sul e Ventania.

É possível verificar que a declividade predominante nos municípios tem grande influência na concentração prevista de glifosato em águas superficiais, visto que os municípios de Sertanópolis e Sertaneja não foram os municípios com maiores volumes de agrotóxicos comercializados ou com maiores doses. No entanto, são os únicos municípios que apresentaram maiores declividades (20%), e conseqüentemente maior perda de solo, 918296173 e 810726741 μg .

As concentrações de glifosato estão dentro dos valores de potabilidade definidos pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação Nº 5/2017 do Ministério da Saúde de 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Porém, todas as concentrações estariam fora do padrão europeu estabelecido pela Diretiva 98/83/CE, na qual nenhuma concentração de agrotóxicos pode ultrapassar, individualmente, o valor de 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, e que a soma das concentrações de todos os agrotóxicos presentes não pode ultrapassar 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Por mais que as concentrações estimadas de glifosato em águas superficiais estejam dentro do padrão de potabilidade estabelecido no país, acaba gerando preocupações quanto aos riscos a longo prazo à saúde da população, visto que a demanda hídrica da Bacia do Tibagi é de cerca de 9 mil L/s, e que 86% provém de mananciais superficiais. Sendo, a região do Baixo Tibagi responsável por 67% da demanda total para abastecimento público da BHT.

Altoé (2018) em seus estudos, realizou de forma bem semelhante uma análise preliminar do risco de contaminação das águas superficiais do Rio Jucu, na cidade de Marechal Floriano - ES, estimando que a concentração de glifosato na água era zero. No entanto, as análises laboratoriais realizadas provaram o contrário, pois, de 11 amostragens testadas, 3 apresentaram contaminação por glifosato, com concentrações de 26,2, 49,9 e 66,4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Mendonça (2018) obteve resultados referente as águas superficiais das microbacias situadas na Bacia do Paraná 3 que demonstraram concentrações entre 0,35 – 34,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de glifosato, estando abaixo da concentração máxima que era permitida pelas resoluções brasileiras: 65 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para águas doces classe II (CONAMA 357/05 - revogada) e 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para águas de consumo (MS 2914/11); com exceção de uma amostra coletada em período chuvoso, que apresentou concentração de 91,91 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Conforme apresentado por Romagnoli & Manzione (2018), os valores máximos de Toxicidade C50 utilizados pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (Environmental Protection Agency- EPA) e adotados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis (IBAMA) para o glifosato em plantas é de 850 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e em animais aquáticos 650 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Ao considerar esses parâmetros, nenhuma concentração de glifosato estimada para a BHT extrapolou o limite estabelecido, o que leva acreditar que as quantidades de glifosato estimadas nas águas superficiais não oferecem risco de toxicidade em plantas e animais.

Em um estudo sobre os efeitos do *Roundup* (formulação de glifosato) em uma colonização do perifíton, no qual o herbicida foi adicionado a 8 mg.L^{-1} do ingrediente ativo (glifosato) em 5 lagos artificiais enquanto outros 5 permaneceram como controles (sem adição de *Roundup*); verificou-se que o processo de eutrofização foi favorecido por meio da degradação do *Roundup* nos lagos tratados e que houve retardo na colonização do perifíton provavelmente por conta dos efeitos toxicológicos do *Roundup*.

Apesar da mortalidade de algas e da redução do crescimento das diatomáceas, as cianobactérias aumentaram por possuírem vários mecanismos de resistência ao Glifosato. Esse crescimento das cianobactérias é considerado um agravante, pois produzem cianotoxinas de difícil remoção da água, corroborando a ideia de que as práticas agrícolas que envolvem o uso de herbicidas como o *Roundup* afetam tanto os organismos avaliados, quanto a qualidade da água (VERA et al., 2010).

Em um outro estudo desenvolvido na Nova Zelândia em aquários com concentrações de glifosato semelhante aos níveis registrados em água doce (dentro dos limites aceitáveis pelas autoridades reguladoras do país: 370 $\mu\text{g.L}^{-1}$),

observou-se efeitos sinérgicos que poderiam ter consequências deletérias para as populações de peixes em larga escala. Os resultados dos experimentos apresentam implicações importantes em relação aos limites estabelecidos para os contaminantes, pois sugerem que o limite de Glifosato atualmente definido pelas autoridades reguladoras não protege os sistemas de água doce de forma segura (KELLY et al., 2010).

De certa forma, as concentrações de glifosato estimadas nas águas superficiais de municípios da BHT provavelmente não oferecem risco às plantas e aos animais.

Entretanto, inexistente o conhecimento da real concentração de glifosato nessas áreas, sendo necessário estudos mais detalhados para se ter um diagnóstico mais preciso em relação a contaminação das águas pelo glifosato e seus impactos ao meio ambiente e aos organismos vivos.

Outro ponto a ser considerado, conforme levantado por Altoé (2018), é que diferentemente de outros países, como os Estados Unidos e a União Europeia, o Brasil não possui uma base de dados oficial e concisa com informações confiáveis de solo e agrotóxicos para as nossas condições ambientais, que poderiam ser utilizadas no presente estudo para obtenção de um diagnóstico mais preciso.

De qualquer forma, o uso de modelos de avaliação de risco é ferramenta poderosa no monitoramento e avaliação de risco de contaminação por agrotóxicos (GAMA, OLIVEIRA & CAVALCANTI, 2013).

6. CONCLUSÃO

Do total de 16 princípios que foram avaliados, pelo fato de serem os mais utilizados no estado do Paraná, apresentaram alto potencial contaminante de águas subterrâneas pelos critérios EPA: atrazina, tebuconazol, ciproconazol; e pelo índice de GUS, apenas a atrazina apresentou alto potencial contaminante. No entanto, ao considerar ambos métodos, atrazina, tebuconazol e ciproconazol apresentaram maiores risco de contaminação de águas subterrâneas, cletodim, imidacloprido, e o diurom. apresentaram potencial intermediário e o glifosato, paraquate, acefato, 2,4-D, mancozebe, trifloxistrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, clorotalonil e bifentrina não apresentaram risco de contaminação de águas subterrâneas.

Em relação ao potencial contaminante das águas superficiais avaliado por meio dos critérios estabelecidos por Goss, o paraquate e a piraclostrobina apresentaram alto potencial de contaminação através do transporte associado ao sedimento. A atrazina, a piraclostrobina e o diurom apresentam alto potencial de contaminação pelo transporte dissolvido em água.

Os agrotóxicos que apresentaram potencial intermediário de contaminação de águas superficiais por meio do transporte associado ao sedimento ou dissolvido em água foram o glifosato, imidacloprido, tebuconazol, picoxistrobina, ciproconazol e clorotalonil.

Por meio dos cálculos propostos por Spadotto & Mingotti, foi possível estimar a concentração de glifosato em águas subterrâneas e superficiais dos municípios da bacia. As concentrações obtidas indicaram que a presença de glifosato em corpos de água subterrâneas é nula ou muito próximas de zero. Ao contrário das estimativas obtidas em relação as águas superficiais que variaram de $9,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $45,9 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Embora a presença de glifosato não tenha sido verificada em águas subterrâneas, ressalta-se a importância do princípio da precaução, e o monitoramento tanto do glifosato por ser muito utilizado na agricultura, como também dos princípios ativos que apresentaram potencial de contaminação tanto para as águas subterrâneas quanto superficiais.

As maiores concentrações de glifosato estimadas em águas superficiais foram nos municípios de Sertanópolis (45,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Sertaneja (40,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Castro (20,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Palmeira (19,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Carambeí (18,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e Piraí do Sul (17,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$). E as menores concentrações estimadas em águas superficiais foram nos municípios de Reserva (9,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Irati (9,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Cornélio Procópio (10,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Leópolis (11,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Ortigueira (11,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e Cambé (11,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$), respectivamente.

Os resultados obtidos no presente estudo podem ser considerados uma avaliação preliminar do risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos nos municípios da Bacia Hidrográfica do rio Tibagi. Estas informações são de extrema importância, visto que podem servir como um alerta quanto ao risco relacionados ao uso indiscriminado de agrotóxicos, ao potencial de mobilidade e a possibilidade de contaminação das águas pelos principais princípios ativos utilizados no Paraná.

Além disso, essas análises podem servir para auxiliar na identificação e provável localização de alguns princípios ativos a serem priorizados em possíveis projetos que visem a fiscalização e monitoramentos ambientais de agrotóxicos que oferecem riscos de contaminação das águas da bacia hidrográfica do rio Tibagi.

Desta forma, a avaliação preliminar do risco de contaminação da água por agrotóxicos é uma ferramenta muito importante para auxiliar em medidas de monitoramento ambiental, a fim de buscar meios para prevenção e eliminação dos riscos à saúde e ao meio ambiente por conta da poluição dos recursos hídricos.

REFERÊNCIAS

AGROLINK. Consulta as Bulas dos Agrotóxicos. Disponível em: <<https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito>>. Acesso em: 05/10/2020.

AGUASPARANÁ - Instituto das Águas do Paraná. **Diagnóstico do Plano da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi**. Paraná, 2009. 402 p. Disponível em: <<http://www.aquasparana.pr.gov.br/pagina-119.html>>. Acesso em: 05/09/2020.

ALTOÉ, P. S. **AGROTÓXICOS NO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO: UMA ANÁLISE DAS QUESTÕES LEGAIS E DOS EFEITOS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DO RIO JUCU CAUSADOS PELO HERBICIDA GLIFOSATO**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade Federal do Espírito Santo. 121 f. Vitória-ES, 2018.

AMARANTE JUNIOR, O. P. et al. *Glyphosate: properties, toxicity, use and legislation*. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

ANDRADE, S.A.; REIS, M.R.; DRUMOND, L.C.D.; CAIXETA, S.P.; RONCHI, C.P. Potencial de Lixiviação de Herbicidas em Solos Agrícolas na Região do Alto Paranaíba (MG). Agrotóxicos: **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.21, p.95-102, 2011.

ANA - AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. UGRH PARANAPANEMA. DIAGNÓSTICO: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-BIÓTICA. DINÂMICA SOCIOECONÔMICA. USO DO SOLO E EVENTOS CRÍTICOS. Brasília – DF. Dezembro, 2014. 130p.

ANVISA. **Monografias de Agrotóxicos**. ND. Disponível em: <<http://antigo.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 21/09/2020.

ANVISA. **NOTA TÉCNICA Nº 23/2018/SEI/CREAV /GEMAR/GGTOX/DIRE3/ANVISA**. Processo nº 25351.056754/2013-17. Apresenta a Nota Técnica Preliminar sobre as conclusões da reavaliação do Glifosato com as respectivas recomendações e proposta de minuta de RDC a ser submetida à consulta pública. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117833/Nota+t%C3%A9cnica+23+de+2018+-+Glifosato/faac89d6-d8b6-4d8c-8460-90889819aaf7>>. Acesso em: 16/03/2019.

ANVISA. Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA). **RELATÓRIO DAS ANÁLISES DE AMOSTRAS MONITORADAS NO PERÍODO DE 2013 A 2015**. 2016.

ANVISA. **RESOLUÇÃO RDC Nº 177, DE 21 DE SETEMBRO DE 2017**. Dispõe sobre a proibição do ingrediente ativo Paraquate em produtos agrotóxicos no país e sobre as medidas transitórias de mitigação de riscos. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19308145/do1-2017-09-22-resolucao-rdc-n-177-de-21-de-setembro-de-2017-19308065>. Acesso em: 22/09/2020.

APARICIO, V. C. et al. *Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins*. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1866-1873, 2013.

BASTOS, G. N.; ESQUIVEL, C. L. W. O contrabando de agrotóxicos e a violação do direito fundamental à saúde: estudo de caso na região Oeste do Paraná. **Ciências Sociais Aplicadas em Revista**, v. 17, n. 33, p. 170-191. 2017.

BLAIR, A. et al. *Pesticides and human health. Occupational and Environmental Medicine*. December, 2014. doi:10.1136/oemed-2014-102454.

BRASIL. **LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989.** Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília, 11 de julho de 1989; 168º da Independência e 101º da República. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L7802.htm>. Acesso em: 10/03/2019.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Nota Informativa Nº 50/2019-DSAST/SVS/MS.** Esclarecimentos sobre riscos à saúde decorrentes da presença de agrotóxicos na água para consumo humano no Brasil. Brasília, 08 de maio de 2019. Disponível em: <http://www.cvs.saude.sp.gov.br/up/SEI_MS%20-%209149617%20-%20Nota%20Informativa%20agrot%C3%B3xicos%20em%20%C3%A1gua.pdf>. Acesso em: 15/06/2020.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Plano Nacional de Saúde 2020-2023.** Brasília/DF, Fevereiro de 2020. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/281258/2890069/Plano+Nacional+de+Sa%C3%B Ade+2020-2023/3282f7cf-a9d7-4053-8190-dc3c9c8c3113>>. Acesso em: 16/06/2020.

BRASIL. Resolução **CONAMA 396/2008: "Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências."** - Data da legislação: 03/04/2008 - Publicação DOU nº 66, de 07/04/2008, págs. 66-68. Disponível em: < <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 05/09/2020.

BRITO, N. M. et al. Risco de contaminação de águas por agrotóxicos aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. **Agrotóxicos: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 11, 2001.

CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por agrotóxicos na região sul do estado do RS. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 1982-1986, 2008.

CANUTO, T. G. et al. Estimativa do risco potencial de contaminação por agrotóxicos de águas superficiais e subterrâneas do município de Tianguá-CE, com aplicação do método de Goss e índice de GUS. XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E XVII ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS. **Águas Subterrâneas**, 2010.

COCAMAR. Controle Climático. Disponível em: <<https://www.cocamar.com.br/controleClimatico>>. Acesso em: 08/09/2020.

COUTINHO, HL da C. et al. Análise espacial do potencial de lixiviação de herbicidas em áreas de afloramento do aquífero Guarani na Alta Bacia do Rio Taquari, MS. **Embrapa Meio Ambiente-Capítulo em livro científico (ALICE)**, 2008. Disponível em: <<https://core.ac.uk/reader/45512602>>. Acesso em: 24/08/2020.

DAMASIO, K. Liberação recorde reacende debate sobre uso de agrotóxicos no Brasil. 26 de julho de 2019. **National Geographic**, 2019. Disponível em:

<<https://www.nationalgeographicbrasil.com/meio-ambiente/2019/07/liberacao-recorde-reacende-debate-sobre-uso-de-agrotoxicos-no-brasil-entenda>>. Acesso em: 09/09/2020.

DA SILVA, L. L.; MILHOME, M. A. L. IV-202-INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS DE DIFERENTES CLASSES EM MANANCIAS SITUADOS NA BACIA DO BAIXO JAGUARIBE-CE. **30º Congresso ABES 2019**. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Disponível em: <<http://abes.locaweb.com.br/XP/XP-EasyArtigos/Site/Uploads/Evento45/TrabalhosCompletoPDF/IV-202.pdf>>. Acesso em: 08/08/2020.

DE OLIVEIRA, L.; TOOGE, R. Número de agrotóxicos registrados em 2019 é o maior da série histórica; 94,5% são genéricos, diz governo. G1. Publicada em 28/12/2019. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/12/28/numero-de-agrotoxicos-registrados-em-2019-e-o-maior-da-serie-historica-945percent-sao-genericos-diz-governo.ghtml>>. Acesso em: 13/09/2020.

DELMONICO, E. L. et al. *Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid for assessing the quality tap water using SPE and HPLC. Acta Scientiarum. Technology*, v. 36, n. 3, 2014.

DSAST - Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador. Nota informativa contendo esclarecimentos sobre pulverização aérea e o controle de endemias. Nd. Disponível em: <<https://www.saude.gov.br/images/pdf/2016/marco/30/Esclarecimentos-sobre-pulveriza-o-a--rea-e-o-controle-de-endemias.pdf>>. Acesso em: 25/06/2020.

Environmental Protection Agency. 2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. EPA 822-F-18-001. U.S. Environmental Protection Agency - Washington, DC. 2018.

FERRACINI, V. L. et al. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). **Agrotóxicos: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 11, 2001.

FERRAZ, E.S.B. A bacia hidrográfica como unidade de estudo, estrutura e processos (apresentação). In: **WORKSHOP DO PROJETO PIRACENA**. Anais. Piracicaba: CENA, 1996. p.7

FERNANDES, C. L. F. et al. *Which pesticides are contaminating a brazilian soils?. Research, Society and Development*, v. 9, n. 3, p. e114932569-e114932569, 2020.

FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição o processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.

FERREIRA, A. N. P. et al. Águas Subterrâneas: um recurso a ser conhecido e protegido. **Secretária de Recursos Hídricos e Ambiente**, 2007.

FILIZOLA, H.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por agrotóxicos em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, n.5, p.659-667, 2002

FOSTER, S.; HIRATA, R. **Determinação do risco de contaminação das águas subterrâneas: um método baseado em dados existentes**. Instituto Geológico: São Paulo, 1993. Disponível em: <https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/233/2019/02/Boletim_IG_10_Determinacao_de_Riscos_de_Contaminacao_das_Aguas_Subterraneas-1994.pdf>. Acesso em: 23/08/2020.

GALLI, A. J. B. A molécula do *glyphosate* e a agricultura brasileira. In: VELINI, E. D.; MESCHEDE, D. K.; CARBONARI, C. A.; TRINDADE, M. L. B. **Glyphosate**. Botucatu: FEFAP, 2009. p.17-19.

GAMA, A. F.; DE OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M. *Inventory of pesticides and risk of chemical contamination of hydric resources in the semiarid cearense*. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 462-467, 2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000300017>. Acesso em: 23/08/2020.

GILSON, I. K. et al. Agrotóxicos liberados nos anos de 2019-2020: Uma discussão sobre a uso e a classificação toxicológica. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 49468-49479, 2020.

GIMENES, E. Cresce o mercado de agrotóxicos ilegais no Brasil; entenda os riscos. **Brasil de Fato**, Brasília/DF, 13 de Janeiro de 2020. Disponível em: <<https://www.brasildefato.com.br/2020/01/13/cresce-o-mercado-de-agrotoxicos-ilegais-no-brasil-entenda-o-riscos>>. Acesso em: 06/09/2020

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A. **Comunicado Técnico 11**: Subsídio à Avaliação de Risco Ambiental de Agrotóxicos em Solos Agrícolas Brasileiros; Jaguariúna, SP. 2004. Disponível em: <https://www.cnpma.embrapa.br/download/comunicado_11.pdf>. Acesso em: 23/08/2020.

GOSS, D. W. *Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts*. **Weed Technology**, v. 6, n.3, p. 701-708, 1992.

GUSTAFSON, D. I. *Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.8, n.4, p.339-357, 1989.

HALTER, S. História do herbicida agrícola *glyphosate*. In: VELINI, E. D.; MESCHEDE, D. K.; CARBONARI, C. A.; TRINDADE, M. L. B. **Glyphosate**. Botucatu: FEFAP, 2009. p.11-16.

HERNÁNDEZ-RÍOS et al. USO DEL GLIFOSATO Y LOS CULTIVOS TRANSGÉNICOS RESISTENTES. **Agroproductividad**, v. 11, n. 4, 2018.

INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ; SEMA; GOVERNO DO ESTADO; COBRAPE. *Elaboração do Plano Estadual de Recursos Hídricos. Produto 1.2 – Parte B. Diagnóstico das Disponibilidades Hídricas Subterrâneas. Revisão Final – 2010*. Disponível em: <http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/PLERH/Produto1_2_ParteB_RevisaoFinal.pdf>. Acesso em: 30/08/2020.

INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ; GOVERNO DO ESTADO; COBRAPE. *Plano da Bacia do Rio Tibagi. Produto 06: Programa de Intervenções na Bacia. Revisão 0. Junho/2013*. Disponível em: <http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/Tibagi/Plano_de_Bacia/Produto_06_Programa_de_Intervencoes_na_Bacia_Rev0.pdf>. Acesso em: 30/08/2020.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. *Global Availability of Information on Agrochemicals*. **THE PPDB: Pesticide Properties Database**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>>. Acesso em: 17/08/2020.

INCA. Instituto Nacional do Câncer José Alencar Gomes da Silva. **Posicionamento do Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva acerca dos agrotóxicos**. 2015. Disponível em: <http://www1.inca.gov.br/inca/Arquivos/comunicacao/posicionamento_do_inca_sobre_os_agrotoxicos_06_abr_15.pdf>. Acesso em: 10/12/2019.

ISMAEL, L. L.; ROCHA, E. M. R. Estimate of the contamination of groundwater and surface water due to agrochemicals in the sugar-alcohol area, Santa Rita, State of Paraíba, Brazil. **Ciência & saúde coletiva**, v. 24, n. 12, p. 4665-4676, 2019.

KELLY, D. W.; et al. *Synergistic effects of glyphosate formulation and parasite infection on fish malformations and survival*. **Journal of Applied Ecology**, v. 47, n. 2, p. 498-504, 2010.

LAN, H. et al. *Removal of glyphosate from water by electrochemically assisted MnO₂ oxidation process*. **Separation and Purification Technology**, v. 117, p. 30-34, 2013.

LEONEL, S. A calibrina da Morte. **Revista Cariri**. 31 de agosto de 2019. Disponível em: <<https://revistacariri.com.br/colunistas/a-calibrina-da-morte-por-sandro-leonel/>>. Acesso em: 09/09/2020.

LEVIN, S. GREENFIELD, P. *Monsanto ordered to pay \$289m as jury rules weedkiller caused man's cancer*. **The Guardian, San Francisco**, 11 de Agosto de 2018. Disponível em: <<https://www.theguardian.com/business/2018/aug/10/monsanto-trial-cancer-dewayne-johnson-ruling>>. Acesso em: 12/02/2019.

LEVIN, P. *The man who beat Monsanto: 'They have to pay for not being honest'*. **The Guardian, San Francisco**, 26 de Setembro de 2018. Disponível em: <<https://www.theguardian.com/business/2018/sep/25/monsanto-dewayne-johnson-cancer-verdict>>. Acesso em: 12/02/2019.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. *Agrochemicals and their impacts on human and environmental health: a systematic review*. **Saúde em Debate**, v. 42, p. 518-534, 2018.

LOPES, V. G.; NASCIMENTO, G. N. L. *Food safety: relation between pesticides and poisoning*. **Food Science and Technology**, n. AHEAD, 2020.

LUCHINI, L. C. Considerações sobre algumas propriedades físico-químicas do *Glyphosate*. In: VELINI, E. D.; MESCHEDÉ, D. K.; CARBONARI, C. A.; TRINDADE, M. L. B. **Glyphosate**. Botucatu: FEFAP, 2009. p.21-30.

MAIS SOJA. Estados membros da UE endossam proibição do fungicida Clorotalonil. Publicado em: 11 de abril de 2019. Disponível em: <<https://maissoja.com.br/estados-membros-da-ue-endossam-proibicao-do-fungicida-clorotalonil/>>. Acesso em: 21/09/2020.

MANSUR, Y. S. Desenvolvimento sustentável: o princípio da precaução como uma ferramenta equalizadora entre os interesses da natureza e da sociedade. **Relações Internacionais no Mundo Atual**, v. 2, n. 10, p. 141-154, 2010.

MARTINI, L. F. D. et al. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Ciência Rural**, v. 42, n. 10, p. 1715-1721, 2012.

MELO, R. L. **Remoção de glifosato a partir de soluções aquosas utilizando carvão ativado para fins de reúso**. 57f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Ambiente) – Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente, Palmas, 2018.

MENDONÇA, C. F. R. Determinação de Glifosato e AMPA nas Águas Superficiais da Bacia do Paraná 3. 2018. 126p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2018.

MENDONÇA, F. A.; DANNI-OLIVEIRA, I. M. Dinâmica atmosférica e tipos climáticos predominantes da bacia do rio Tibagi. **A bacia do rio Tibagi** (ME Medri, E. Bianchini, OA Shibatta & JA Pimenta, eds.). Londrina, ME Medri, p. 63-66, 2002.

MILHOME, M. A. L. et al. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 363-372, 2009.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde**. ANEXO 7 DO ANEXO XX. Disponível em: < http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html>. Acesso em: 15/02/2019.

MMA – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Princípio da Precaução**. Nd. Disponível em: < <https://www.mma.gov.br/clima/protecao-da-camada-de-ozonio/item/7512>>. Acesso em: 02/09/2020.

MORAES, D. A. C.; SPADOTTO, A, C. Estimativas de Concentrações de Glyphosate e AMPA em Água Subterrânea em Cenário Crítico e Comparação com Padrões de Potabilidade. In: **III Simpósio Internacional sobre Glyphosate - Uso Sustentável**, 2011, Botucatu.

MORAES, F. C. et al. *Direct electrochemical determination of glyphosate at copper phthalocyanine/multiwalled carbon nanotube film electrodes*. **Electroanalysis**, v. 22, n. 14, p. 1586-1591, 2010.

NORTOX. Bula do Acefato. Disponível em: < https://www.nortox.com.br/wp-content/uploads/2017/05/BULA-Acefato-Nortox_VER-09-14.05.2019.pdf>. 2019. Acesso em: 10/09/2020.

NORTOX. Bula do Cletodim. Disponível em: <<https://www.nortox.com.br/wp-content/uploads/2017/06/Bula-Cletodim-Nortox-VER-00-10.05.2017.pdf>>. 2017. Acesso em: 10/09/2020.

NORTOX. Bula do Imidacloprido. Disponível em: <<https://www.nortox.com.br/wp-content/uploads/2020/02/Imidacloprid-Nortox-Bula-VER-17-19.08.19.pdf>>. 2019. Acesso em: 10/09/2020.

NORTOX. Bula do Mancozebe. Disponível em: <<https://www.nortox.com.br/wp-content/uploads/2019/06/Mancozeb-Nortox-Bula-Ver-00-24.06.2019.pdf>>. 2019. Acesso em: 10/09/2020.

PARANÁ. BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TIBAGI. Módulo 1 – Diagnóstico. Módulo 2 – Iniciativas em Andamento na Bacia. Governo do Estado do Paraná, 2009. Disponível em:

<http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/TIBAGI/Diagnostico_BHT-Versao_Final.pdf>. Acesso em: 03/09/2020.

PERRY, Edward D.; HENNESSY, David A.; MOSCHINI, GianCarlo. Product concentration and usage: Behavioral effects in the glyphosate market. **Journal of Economic Behavior & Organization**, 2019.

PESSOA-DE-SOUZA, M. A. et al. Remoção de agrotóxicos por escoamento superficial–Princípios e práticas/*Pesticides off site by runoff–Principles And Practices*. **Caderno de Ciências Agrárias**, v. 9, n. 3, p. 119-125, 2017.

PIMENTA, C. B. et al. Eficiência de fungicidas no controle da ferrugem asiática da soja (*Phakopsora pachyrhizi*), no Estado de Goiás. In: **Embrapa Soja-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: REUNIÃO DE PESQUISA DE SOJA DA REGIÃO CENTRAL DO BRASIL, 32., 2011, São Pedro, SP. Resumos expandidos... Londrina: Embrapa Soja, 2011. p. 166-169. Editado por Adilson de Oliveira Junior, Odilon Ferreira Saraiva, Regina Maria Villas Bôas de Campos Leite., 2011.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. Tese de Doutorado em Agronomia. Universidade de São Paulo. 161f. Piracicaba-SP, 2002.

PRIMEL, E.G. et al. *Pollution of water by herbicides used in the irrigated rice cultivation in the central area of Rio Grande do Sul state, Brazil: theoretical prediction and monitoring*. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 605-609, 2005.

QUEIROZ, V. T. et al. Análise do risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas com agrotóxicos. 1. ed. - Alegre, ES, 2013. 71 p.

REZENDE, E. C. et al. GLIFOSATO. **Anais SNCMA**, v. 8, n. 1, 2017.

ROMAGNOLI, I.; MANZIONE, R. L. MAPEAMENTO DA VULNERABILIDADE E RISCOS DE CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA REGIÃO DO PONTAL DO PARANAPANEMA (UGRHI-22)/GROUNDWATER VULNERABILITY MAPPING AND CONTAMINATION RISKS AT PONTAL DO PARANAPANEMA REGION (UGRHI-22). **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v. 12, n. 3, p. 307-326, 2018.

ROSA, F. C.; PINHEIRO, A.; SILVA, M. R. Avaliação do potencial de lixiviação de agroquímicos na bacia do Itajaí. **Anais do XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, p.1-18, 2007.

RUBÍ-JUÁREZ et al. *Removal of herbicide glyphosate by conductive-diamond electrochemical oxidation*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 188, p. 305-312, 2016.

SANTOS, T. M. **DEGRADAÇÃO DO DIAZINON PELOS MÉTODOS FENTON, FOTO FENTON, FOTO FENTON SOLAR E OXIDAÇÃO ANÓDICA**. Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos. Universidade Tiradentes. ARACAJU-SE, 2015.

SEMA, Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Revista Bacias Hidrográficas do Paraná – Série Histórica**. 2ª Edição. Curitiba, 2013. 140p. Disponível em: <http://www.paranagua.pr.gov.br/imgbank2/file/meio_ambiente/material-didatico/Revista_Bacias_Hidrograficas_2015.pdf>. Acesso em: 07/07/2020.

SIAGRO. Dados do SIAGRO. 2020. Disponível em: <<http://www.adapar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=389>>. Acesso em: 07/08/2020.

SILVA, S. F. RISCO DE LIXIVIAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁREAS DE APTIDÃO EDAFOCLIMÁTICA PARA A CULTURA DO EUCALIPTO PROCESSO N. 438695/2016-0. Relatório final de atividades relativas à bolsa de Pós-doutorado Júnior com vigência entre 01/03/2017 a 31/05/2018. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - PPGCF/CCAUE-UFES. Jerônimo Monteiro, ES. 2018.

SISDRAGO. Balanço Hídrico de Cultivo e Perda de Produtividade Irrigado. Disponível em: <<http://sisdagro.inmet.gov.br/sisdagro/app/monitoramento/bhccirrigado>>. Acesso em: 16/09/2020.

SOUZA, D. R. de et al. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto Federal de Uberlândia. Uberlândia-MG, 2011.

SUDERHSA. Sistema de Informações Hidrológicas – SIH. Disponível em: <<http://www.sih-web.aguasparana.pr.gov.br/sih-web/>>. Acesso em: 15/08/2020.

SPADOTTO, C. A. et al. Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações. **Embrapa Meio Ambiente-Documentos (INFOTECA-E)**. Jaguariúna, SP, 2004.

SPADOTTO, C. A. MINGOTI, R. Base técnico-científica do ARAquá 2014 software para avaliação de risco ambiental de agrotóxico. **Circular Técnica 02**. Campinas, SP. 2014.

SYNGENTA. CYPRESS. Nd. Disponível em: <<https://portalsyngenta.com.br/produtos/cypress>>. Acesso em: 21/09/2020.

TOOGE, R. LISTA: quais são e para que servem os ingredientes dos agrotóxicos mais vendidos. **G1**. Publicado em 07/10/2019. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/10/07/quais-sao-e-para-que-servem-os-principais-ingredientes-dos-agrotoxicos-mais-vendidos.ghtml>>. Acesso em: 20/09/2020.

VASCONCELOS, Y. Agrotóxicos na Berlinda. **Pesquisa FAPESP**, Ed. 271, p. 18-27, 2018.

VELINI, E. D. et al. Modo de ação do Glyphosate. In: VELINI, E. D.; MESCHEDÉ, D. K.; CARBONARI, C. A.; TRINDADE, M. L. B. **Glyphosate**. Botucatu: FEFAP, 2009. p.113-133.

VERA, M. S. et al. *New evidences of Roundup®(glyphosate formulation) impact on the periphyton community and the water quality of freshwater ecosystems*. **Ecotoxicology**, v. 19, n. 4, p. 710-721, 2010.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Exposure to Highly Hazardous Pesticides: a Major Public Health Concern**. Geneva: WHO, 2010. Disponível em: <https://www.who.int/ipcs/features/hazardous_pesticides.pdf?ua=1>. Acesso em: 25/06/2020.