



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Unidade Universitária de Dourados

Programa de Pós – Graduação em Recursos Naturais

---

**AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DE AGROTÓXICOS:  
EFEITO DOS DADOS DE ENTRADA DO SIMULADOR  
COMPUTACIONAL PEARL NAS ESTIMATIVAS DAS  
CONCENTRAÇÕES AMBIENTAIS**

**Fábio Augusto de Souza Seabra**

DOURADOS – MS  
DEZEMBRO / 2016



**AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DE AGROTÓXICOS:  
EFEITO DOS DADOS DE ENTRADA DO SIMULADOR  
COMPUTACIONAL PEARL NAS ESTIMATIVAS DAS  
CONCENTRAÇÕES AMBIENTAIS**

**Acadêmico: Fábio Augusto de Souza Seabra  
Orientador: Prof. Dr. Rômulo Penna Scorza Júnior**

“Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Recursos Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais”.

DOURADOS – MS

DEZEMBRO / 2016

S444a Seabra, Fábio Augusto de Souza

Avaliação de risco ambiental de agrotóxicos: efeito dos dados de entrada do simulador PEARL nas estimativas das concentrações ambientais / Fábio Augusto de Souza Seabra. Dourados, MS: UEMS, 2016.

75p. ; 30cm

Dissertação (Mestrado) – Recursos Naturais – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Penna Scorza Júnior

1. Risco ambiental – avaliação 2. Simuladores 3. PEARL I.  
Título

CDD 23. ed. - 363.73

*“O caminho existe, basta trilhá-lo...”*  
**José Vianeí Damke**

## **AGRADECIMENTOS**

A minha querida esposa Eliana Freitas Seabra pela força, carinho, compreensão e incentivo.

A minha família, Mara Rubia Albuquerque de Souza (mãe), Silvia Elena de Souza Seabra (irmã) e Marília de Souza Pacheco (irmã) pela força, oração, incentivo e por ser a melhor família que eu poderia ter.

Ao meu grande amigo Fabio Henrique Canesin Sivieri pela parceria e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

A professor Dr. Rômulo Penna Scorza Júnior pela orientação, confiança, ensinamentos e atenção.

Ao pesquisador Dr. Éder Comunello pelos ensinamentos e colaboração.

Ao pesquisador Dr. Danilton Luiz Flumignan pela colaboração.

A professora Dra. Margarete Soares da Silva pela ajuda e compreensão.

Aos professores do curso de pós-graduação em Recursos Naturais pelo conhecimento transmitido.

Aos funcionários da DINF – UEMS, que me auxiliaram para que eu pudesse desenvolver este estudo.

A UEMS por me proporcionar condições ao estudo.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
1.1 Introdução geral.....	1
1.1.1 Agrotóxico.....	1
1.1.2 O uso dos agrotóxicos na agricultura.....	3
1.2 Comportamento Ambiental de agrotóxicos.....	7
1.2.1 Lixiviação.....	8
1.2.2 Escoamento Superficial.....	12
1.2.3 Volatilização.....	16
1.2.4 Sorção.....	19
1.2.5 Degradação.....	21
1.3 Contaminação Ambiental por agrotóxicos.....	23
1.4 Avaliação de Risco Ambiental de Agrotóxicos.....	26
1.5 Uso de simuladores para estimativas de concentrações ambientais de agrotóxicos por lixiviação.....	30
1.6 - Referências Bibliográficas.....	37
CAPÍTULO 2 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO SIMULADOR COMPUTACIONAL PEARL PARA DEFINIÇÃO DE CENÁRIOS DE EXPOSIÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA EM MATO GROSSO DO SUL.....	47
2.1 INTRODUÇÃO.....	48
2.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	49
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
2.4 CONCLUSÕES.....	64
2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Série histórica da produção nacional de grãos e da área plantada. Fonte: CONAB (2016).....	4
Figura 2: Série histórica da produtividade de grãos em relação a área plantada. Fonte CONAB (2016).....	5
Figura 3: Consumo anual de agrotóxicos no Brasil, período de 2000 à 2014. Fonte: IBAMA (2016).....	6
Figura 4: Consumo anual de agrotóxicos no estado de Mato Grosso do Sul, período de 2000 à 2014. Fonte: IBAMA (2016).....	6
Figura 5: Principais processos de retenção, transformação e transporte relacionados ao comportamento ambiental de agrotóxicos (baseado em SPADOTTO, 2004).....	7
Figura 6: Avaliação de risco ambiental de agrotóxicos. Fonte: Rebelo & Caldas, (2014)..	28
Figura 7: Distribuição de probabilidade acumulada das estimativas das concentrações médias anuais a 5 m de profundidade para o cenário com presença das culturas de soja e milho e com a ausência delas, utilizando o agrotóxico D no período de 1990 a 2014 (25 anos).....	59
Figura 8: Distribuição de probabilidade acumulada das estimativas das concentrações médias anuais a 5 m de profundidade para os cenários com diferentes tipos de solos (LVdf, LVd e PV) e presença e ausência das culturas de soja e milho, utilizando o agrotóxico D no período de 1990 a 2014 (25 anos).....	60
Figura 9: Influência das variáveis que compõem os cenários de exposição no valor do percentil 80 da CMA de agrotóxicos. Cultura: presença e ausência; solo: LVdf (Latossolo Vermelho Distroférico típico), LVd (Latossolo Vermelho Distrófico típico) e PV (Argissolo Vermelho); agrotóxico: D (DT50 = 20 dias e Koc = 60 L kg <sup>-1</sup> ), A (DT50 = 60 dias e Koc = 103 L kg <sup>-1</sup> ), B (DT50 = 20 dias e Koc = 17 L kg <sup>-1</sup> ) e C (DT50 = 100 dias e Koc = 51 L kg <sup>-1</sup> ); lençol freático: 5 metros e 3 metros; série de dados climáticos: tamanho de 30,5 anos, 25,5 anos e 35,5 anos; data de aplicação dos agrotóxicos: normal (01/01, 10/02, 25/02, 01/03, 01/11 e 01/12), 15 antes (26/01, 10/02, 23/02, 17/10, 16/11 e 17/12) e 15 depois (16/01, 25/02, 13/03, 25/03, 16/11 e 16/12).....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos agrotóxicos quanto ao seu potencial de periculosidade ambiental (PPA).....	2
Tabela 2: Descrição das características dos cenários de exposição de água subterrânea em Mato Grosso do Sul, utilizados nas simulações da análise de sensibilidade do simulador PEARL.....	54
Tabela 3: Dados de cultura de soja e milho – Coeficiente de cultura, profundidade da raiz, índice de área foliar e altura da planta em relação ao seu estágio de desenvolvimento (comunicação pessoal com o Dr. Danilton Luiz Flumignan).....	54
Tabela 4: Umidades volumétricas residuais ( $\theta_r$ ) e saturadas ( $\theta_s$ ), parâmetros do ajuste ao modelo de van Genuchten-Mualem ( $\alpha$ , $n$ e $\lambda$ ), condutividade hidráulica em meio poroso saturada ( $K_s$ ), macro e microporosidade e volume total de poros (VTP) dos três solos utilizados nas simulações conforme trabalho de Scorza Júnior & Silva (2007).....	55
Tabela 5: Atributos químicos e físicos em perfis de 500 cm de profundidade dos tipos de solos LVdf, LVd e PV conforme trabalho de Scorza Júnior & Silva (2007).....	56
Tabela 6: Balanço hídrico da precipitação acumulada e simulações da recarga anual de água a 5 m de profundidade para os solos LVdf, LVd e PV no período de 1985 a 2014 (30 anos).....	58



## RESUMO

O Brasil está entre os maiores consumidores de agrotóxicos do mundo. Por conta do risco de contaminação ambiental que esses produtos apresentam, sua avaliação de risco ambiental passou a ser exigida durante o processo de registro de um agrotóxico no país através da Lei Federal nº 7.802/89. A avaliação do risco ambiental de agrotóxicos analisa a probabilidade de que um efeito ecológico adverso possa ocorrer, decorrente da exposição do meio ambiente a uma ou mais substâncias. O comportamento ambiental dos agrotóxicos no meio ambiente é complexo, ele pode ter vários destinos, governado pelos processos de sorção, volatilização, degradação, escoamento superficial e lixiviação. Dentre estes, um dos processos que influencia na contaminação das águas subterrâneas é o de lixiviação, que é a percolação dos agrotóxicos pelas camadas de solo até atingirem o lençol freático. Deste modo, o uso de modelos matemáticos implementados em simuladores computacionais são considerados importantes ferramentas na obtenção das estimativas das concentrações ambientais. Com base nessas concentrações são tomadas as decisões sobre o risco apresentado por um agrotóxico ao meio ambiente. O objetivo deste trabalho é avaliar a concentração ambiental de agrotóxicos no lençol freático, utilizando o simulador PERAL para gerar as estimativas de concentração média anual (CMA). Foi utilizada a metodologia de pior caso, utilizando o valor de percentil 80 para realizar as comparações das estimativas. Esta dissertação é composta de dois capítulos, onde o primeiro trata da introdução sobre o uso de agrotóxicos na agricultura e seu comportamento no meio ambiente. Relata o comportamento ambiental dos agrotóxicos e o risco de contaminação ambiental por esses produtos. Descreve o uso de modelos matemáticos implementados em simuladores computacionais a fim de realizar a avaliação da exposição ambiental. No capítulo 2 foi verificada a influência do efeito da variabilidade do tamanho da série histórica de dados climáticos, tipos de solos, uso de culturas, características físico-químicas de agrotóxicos, profundidade do lençol freático e data de aplicação dos agrotóxicos em possíveis cenários de exposição para águas subterrâneas no estado de Mato Grosso do Sul. Para tal, utilizou-se o modelo PEARL para realizar simulações em doze cenários com uma série temporal de dados climáticos de 35,5 anos, quatro tipos de agrotóxicos, a presença e ausência das culturas de soja e milho, a variabilidade da data de aplicação dos agrotóxicos e três tipos de solos que representam as áreas cultiváveis do estado de Mato Grosso do Sul. Avaliou-se, além do balanço hídrico, as CMA do agrotóxico a 3 e 5 metros de profundidade. Observou-se que o solo Argissolo Vermelho (PV) apresentou alta taxa de infiltração de água no solo e, conseqüentemente, alta taxa de lixiviação de agrotóxicos. Já em relação aos tipos de agrotóxico, as substâncias que apresentaram alta meia vida e baixa sorção são os que apresentaram maior potencial para contaminação das águas subterrâneas no estado de Mato Grosso do Sul. Outros fatores também influenciam na lixiviação dos agrotóxicos, como profundidade do lençol freático, data de aplicação dos agrotóxicos, tamanho da série histórica de dados climáticos e presença ou ausência de culturas. Porém, em proporções menores em relação ao tipo de solo e tipo de agrotóxico utilizado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Avaliação de risco ambiental, Simuladores, PEARL.

## ABSTRACT

Brazil is among the largest consumers of pesticides in the world. Because of the risk of environmental contamination that these products present, their environmental risk assessment became required during the process of registration of a pesticide in the country through Federal Law No. 7802/89. The environmental risk assessment of pesticides analyzes the likelihood that an adverse ecological effect may occur as a result of exposure of the environment to one or more substances. The environmental behavior of pesticides in the environment is complex, it can have several destinations, governed by sorption, volatilization, degradation, runoff and leaching processes. Among these, one of the processes that influences the contamination of groundwater is leaching, which is the percolation of pesticides by the soil layers until reaching the groundwater. Thus, the use of mathematical models implemented in computational simulators are considered important tools in obtaining estimates of environmental concentrations. Based on these concentrations decisions are made on the risk presented by a pesticide to the environment. The objective of this work is to evaluate the environmental concentration of pesticides in the groundwater, using the PERAL simulator to generate the mean annual concentration (CMA) estimates. The worst case methodology was used using the 80th percentile value to perform the comparisons of the estimates. This dissertation is composed of two chapters, where the first deals with the introduction about the use of pesticides in agriculture and their behavior in the environment. It reports the environmental behavior of pesticides and the risk of environmental contamination by these products. Describes the use of mathematical models implemented in computer simulators in order to carry out the environmental exposure assessment. In chapter 2 it was verified the influence of the variability of the size of the historical series of climatic data, soil types, crop use, physicochemical characteristics of pesticides, depth of the water table and the date of application of pesticides in possible water exposure scenarios in the state of Mato Grosso do Sul. For this purpose, the PEARL model was used to perform simulations in twelve scenarios with a time series of climatic data of 35.5 years, four types of pesticides, the presence and absence of crops soybean and corn, the variability of the date of application of pesticides and three types of soils that represent the cultivable areas of the state of Mato Grosso do Sul. In addition to the water balance, the CMA of the pesticide at 3 and 5 meters of depth. It was observed that the soil Argissolo Vermelho (PV) had high rate of infiltration of water in the soil and, consequently, high rate of leaching of pesticides. For the types of pesticides, the substances that presented high half-life and low sorption are the ones that presented the greatest potential for contamination of groundwater in the state of Mato Grosso do Sul. Other factors also influence the leaching of pesticides, such as the depth of the water table, the date of application of pesticides, the size of the historical series of climatic data and the presence or absence of crops. However, in smaller proportions in relation to the type of soil and type of pesticide used.

**KEYWORDS:** Environmental risk assessment, Simulators, PEARL.

## **CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS**

### **1.1 Introdução geral**

#### **1.1.1 Agrotóxico**

No Brasil, por meio da Lei 7.802 de 1989, no art. 2, define-se agrotóxico como,

[...] 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 [...] substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Deste modo, agrotóxico é um composto químico empregado para controlar pragas que atacam as culturas agrícolas. Isto ocorre pela presença em sua composição de um ingrediente ativo que incide sobre a atividade biológica normal dos seres vivos sensíveis a ela (TERRA & PELAEZ, 2008).

O termo agrotóxico passou a ser utilizado, no Brasil, para denominar os defensivos agrícolas, após grande mobilização da sociedade civil organizada. Mais do que uma simples mudança da terminologia, esse termo coloca em evidência a toxicidade desses produtos para o meio ambiente e a saúde humana (OPAS, 1997).

Conhecer a classificação dos agrotóxicos quanto à sua ação e ao grupo químico a que pertencem tem uma grande importância, visto que há uma grande diversidade dos produtos, cerca de 300 princípios ativos em 2 mil formulações comerciais no Brasil. Essa classificação também é útil para o diagnóstico das intoxicações e para a instituição de tratamento específico (OPAS, 1997).

Sendo assim, a Organização Pan-Americana da Saúde (1997) e a Organização Mundial da Saúde classifica os agrotóxicos em:

- a) Inseticidas: possuem ação de combate a insetos, larvas e formigas.
- b) Fungicidas: combatem fungos, que causam doenças nas plantas.
- c) Herbicidas: combatem ervas daninhas. Nas últimas duas décadas, este grupo tem tido uma utilização crescente na agricultura.
- d) Raticidas (dicumarínicos): utilizados no combate a roedores;

- e) Acaricidas: ação de combate a ácaros diversos;
- f) Nematicidas: ação de combate a nematóides;
- g) Moluscicidas: ação de combate a moluscos, basicamente contra o caramujo da esquistossomose;
- h) Fumigantes: ação de combate a insetos e bactérias.

A quantidade de classes, assim como os critérios para a classificação dos agrotóxicos em cada classe são, normalmente, determinadas pela regulamentação do poder público.

A Tabela 1 é baseada na Portaria nº. 84 de 15 de outubro de 1996 do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), que apresenta a classificação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA). Essa classificação é baseada no ranqueamento de substâncias químicas para realização do PPA dos agrotóxicos.

Tabela 1: Classificação dos agrotóxicos quanto ao seu potencial de periculosidade ambiental (PPA).

<b>Classe toxicológica</b>	<b>Substâncias Químicas</b>
I	Produto ALTAMENTE PERIGOSO ao meio ambiente
II	Produto MUITO PERIGOSO ao meio ambiente
III	Produto PERIGOSO ao meio ambiente
IV	Produto POUCO PERIGOSO ao meio ambiente

Fonte: Portaria nº. 84 de 15 de outubro de 1996 do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA.

A utilização dos agrotóxicos na agricultura inicia-se na década de 1920, época em que eram pouco conhecidos do ponto de vista toxicológico. Durante a Segunda Guerra Mundial foram utilizados como arma química, tendo seu uso expandido rapidamente a partir de então, chegando a produção industrial mundial a atingir dois milhões de toneladas de agrotóxicos por ano (OPAS, 1997).

Desta maneira, diversas políticas foram implementadas em todo o mundo para expandir e assegurar o mercado de agrotóxicos. A pesquisa agropecuária voltou-se para o desenvolvimento de sementes selecionadas para responder a aplicações de adubos químicos e agrotóxicos em sistemas de monoculturas altamente mecanizados. Segundo

seus agentes, esta “Revolução Verde” seria fundamental para derrotar a fome que assolava boa parte da população mundial (LONDRES, 2011).

No Brasil, os agrotóxicos foram inicialmente utilizados em programas de saúde pública do governo federal a fim de combater vetores que transmitem doenças e controlar parasitas. Num segundo momento, eles foram utilizados na agricultura a partir dos anos de 1960. E, houve uma série de políticas executadas por diferentes governos que cumpriu o papel de forçar a implementação da chamada “modernização da agricultura”, processo que resultou em altos custos sociais, ambientais e de saúde pública (LONDRES, 2011).

### **1.1.2 O uso dos agrotóxicos na agricultura**

Nos últimos anos, o crescimento da população mundial tem forçado o aumento da produção de alimentos, por meio da abertura de novas fronteiras agrícolas e da intensificação do uso do solo, com a adoção de tecnologias como a utilização de fertilizantes, variedades melhoradas, plantios adensados, agrotóxicos e, recentemente, a introdução de plantas transgênicas, dentre outras (DE OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011). Atualmente, mais de 80% dos agricultores brasileiros utilizam agrotóxicos para combater pragas e doenças e com isso aumentar a produtividade, o que contribui para aumentar o risco de danos ambientais e problemas com a saúde humana (PEDLOWSKI et al., 2012).

No Brasil, a partir de 1970, a produção agrícola sofreu grandes transformações. A política de estímulo do crédito agrícola, associada às novas tecnologias, impulsionou várias culturas, principalmente destinadas à exportação. Pacotes tecnológicos ligados ao financiamento bancário obrigavam os agricultores a adquirir insumos e equipamentos, muitas vezes desnecessários. Entre os insumos, estavam os agrotóxicos, que eram recomendados para o controle de pragas e doenças, como método de resguardar o potencial produtivo das culturas. Esse método obrigava aplicações sistemáticas de agrotóxicos, mesmo sem ocorrência das pragas, resultando em pulverizações excessivas e desnecessárias (FLORES et al., 2004).

O espaço agrário brasileiro, nos últimos cinquenta anos, tem passado por várias mudanças, e também tem aumentado significativamente a cada ano o que influencia diretamente para o aumento do uso dos agrotóxicos. Na safra 2015/16 a produção de grãos

foi de 188,1 milhões de toneladas (Figura 1). A redução foi de de 9,5% em relação à 2014/15, sendo também inferior à safra 2013/14. A área plantada de 58,24 milhões de hectares, conforme verificado na linha vermelha da Figura 1, crescimento de 0,6% se comparada com a safra 2014/15 (CONAB, 2016).

A produtividade média das culturas da safra 2015/16 foi de 3229 kg ha<sup>-1</sup>, conforme demonstrado na Figura 2, uma redução de 11,8% em relação a safra 2014/15, segundo dados da CONAB (2016). Nota-se que desde 2010 a produtividade é maior do que 3000 kg ha<sup>-1</sup>, isso deve-se, em parte, ao aumento no uso de agrotóxicos nas lavouras, conforme verificado na Figura 3, resultando na diminuição de pragas e aumento da produtividade.

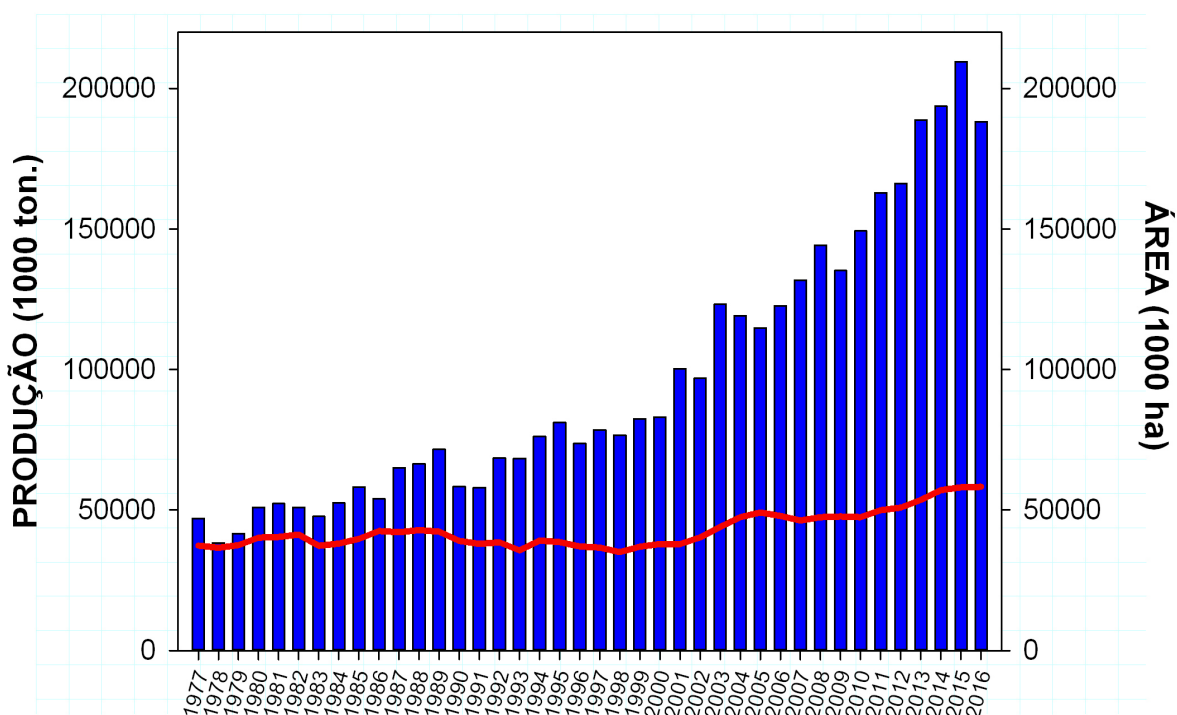


Figura 1: Série histórica da produção nacional de grãos e da área plantada. Fonte: CONAB (2016).

O aumento da produtividade de grãos por área plantada é pressionado pela crescente demanda mundial de alimentos, o que requer cada vez mais o uso de técnicas para aumento da produção utilizando os recursos tecnológicos disponíveis, dentre esses recursos estão o uso de agrotóxicos para o combate de pragas e o uso de sementes transgênicas. No período de 15 anos (2000 à 2014), o uso de agrotóxicos no Brasil

aumentou 3,1 vezes, passando de 162 mil toneladas de ingrediente ativo (IA) para 508 mil toneladas de IA, conforme observado na Figura 3. Nesse período, o país tornou-se o maior consumidor mundial desse produto (LONDRES, 2011). Já o estado de Mato Grosso do Sul também acompanhou o aumento no uso de agrotóxicos observado no Brasil para o mesmo período (Figura 4), onde no ano de 2000 foram consumidas 8,5 mil toneladas de IA e no ano de 2014 o consumo passou a 29 mil toneladas de IA, um aumento de 3,4 vezes no uso de agrotóxicos (IBAMA 2016).

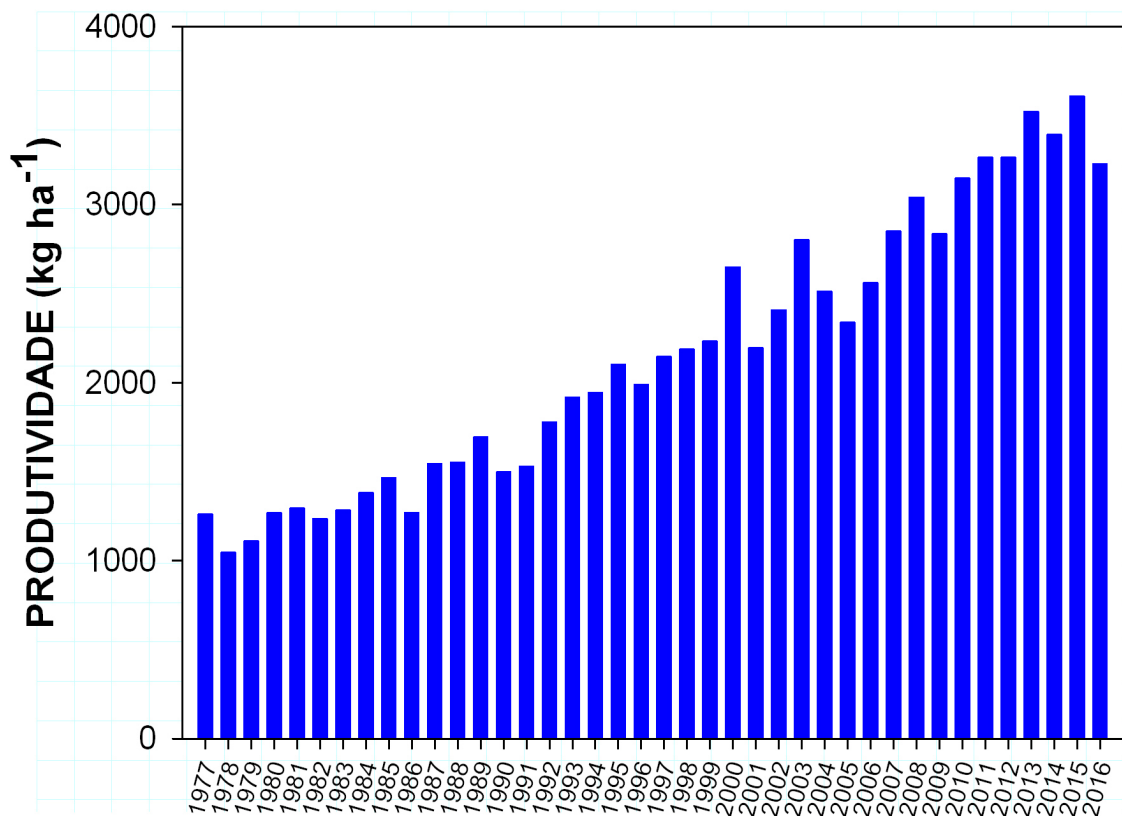


Figura 2: Série histórica da produtividade de grãos em relação a área plantada. Fonte CONAB (2016).

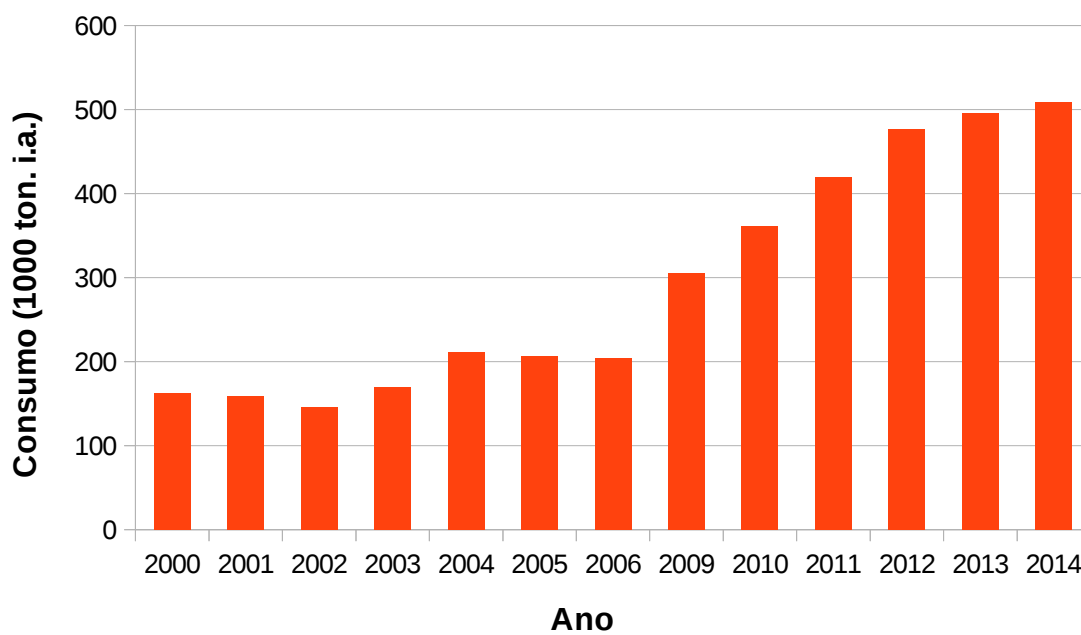


Figura 3: Consumo anual de agrotóxicos no Brasil, período de 2000 à 2014. Fonte: IBAMA (2016).

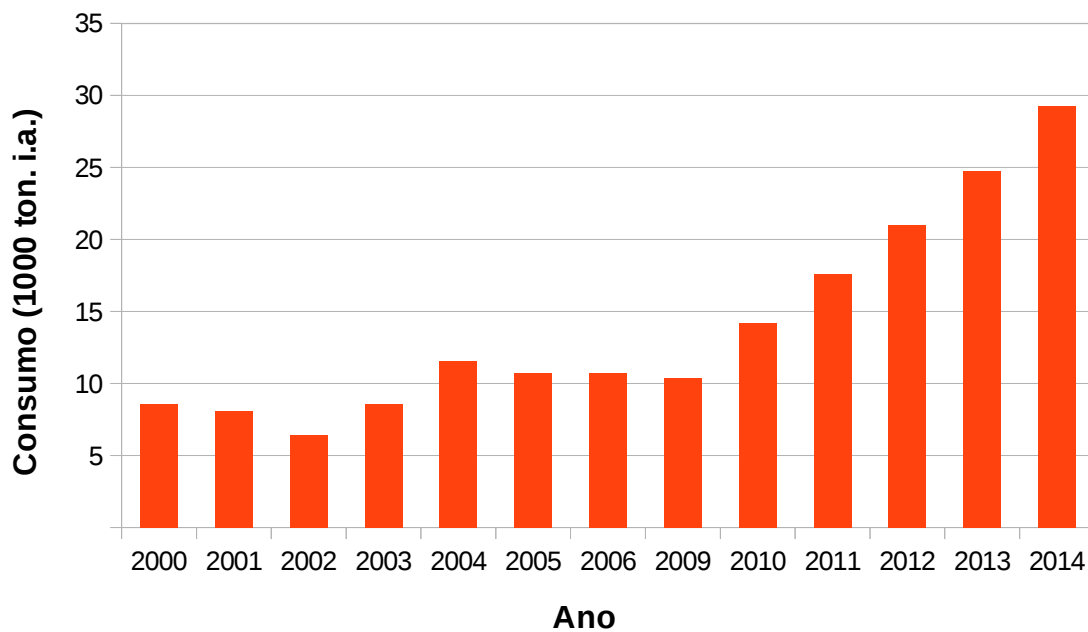


Figura 4: Consumo anual de agrotóxicos no estado de Mato Grosso do Sul, período de 2000 à 2014. Fonte: IBAMA (2016).



## 1.2 Comportamento Ambiental de agrotóxicos

O comportamento do agrotóxico no ambiente é bastante complexo. Quando utilizado, independente do modo de aplicação, possui grande potencial de atingir o solo e as águas, principalmente devido aos ventos e à água das chuvas, que promovem a deriva, a lavagem das folhas tratadas, a lixiviação e a erosão. Além disso, qualquer que seja o caminho do agrotóxico no meio ambiente, invariavelmente o homem é seu potencial receptor (IBAMA, 2014).

Mais de 97% das reservas de água potável acessíveis do mundo são encontrados em aquíferos (BEAR, 2012), fazendo com que as águas subterrâneas sejam um dos recursos mais importantes do planeta. No meio de eventos como o aquecimento global e as secas, surge necessidade de gerir e preservar esses recursos, que estão se tornando cada vez mais importantes para os seres humanos.

O destino de agrotóxicos no ambiente é governado por processos de retenção (sorção), transformação (fotólise, hidrólise, óxido-redução e degradação biológica) e transporte (deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial), além das interações desses processos (Figura 5).

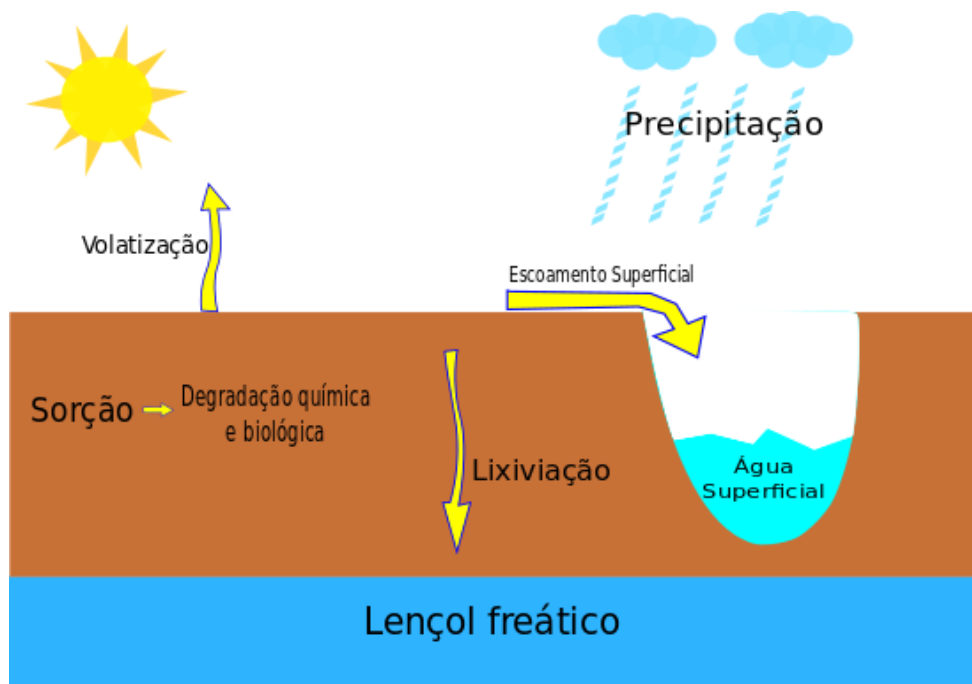


Figura 5: Principais processos de retenção, transformação e transporte relacionados ao comportamento ambiental de agrotóxicos (baseado em SPADOTTO, 2004).

### 1.2.1 Lixiviação

A lixiviação é a principal forma de transporte no solo das moléculas não voláteis e solúveis em água. Essas moléculas caminham no perfil, acompanhando o fluxo de água, o qual é governado pela diferença de potencial da água entre dois pontos. Quando uma molécula orgânica é lixiviada, pode atingir camadas mais profundas do perfil e, em alguns casos, pode até mesmo alcançar o lençol freático, acarretando impactos ambientais (LAVORENTI et al., 2003).

Em relação à lixiviação, as duas propriedades mais importantes dos agrotóxicos são a sorção ( $K_d$ ,  $K_{oc}$ ,  $K_f$ ) e a meia-vida ( $DT_{50}$ ,  $t_{1/2}$ ) do agrotóxico. A sorção diz respeito à disponibilidade de um agrotóxico na solução do solo e a meia-vida reflete a persistência no solo e, portanto, ambos regulam o potencial de lixiviação do agrotóxico. A solubilidade é de importância secundária, embora solubilidades muito baixas possam limitar o transporte com a água (OLIVEIRA JR. & REGITANO, 2009).

A lixiviação é fundamental para a incorporação superficial da maioria dos agrotóxicos, atingindo sementes ou plantas em germinação e que interferem diretamente no comportamento do herbicida no solo, podendo torná-lo mais ou menos eficiente no controle de plantas daninhas (OLIVEIRA, 2011). Entretanto, os agrotóxicos podem ser considerados potenciais poluidores da água subterrânea, sendo que a expansão desta poluição dependerá, dentre diversos fatores, das suas propriedades, das características do solo, da velocidade de drenagem e da profundidade que se encontra o lençol freático (SÜSSE & MÜLLER, 1995).

Para sofrer lixiviação, o agrotóxico tem de estar na solução do solo ou adsorvido às partículas de baixo peso molecular, tais como, argilas, ácidos fúlvicos e húmicos, aminoácidos, peptídeos e açúcares. Geralmente, o potencial de lixiviação de um agrotóxico é maximizado quando o mesmo possui alta solubilidade ( $> 30$  ppm), baixo potencial de sorção ( $K_d < 5$  L  $kg^{-1}$  ou  $K_{oc} < 300 - 500$  L  $kg^{-1}$ ), alta persistência ( $t_{1/2} > 2$  a 3 semanas) e é aplicado em solos arenosos com baixo conteúdo de matéria orgânica (FUTCH & SINGH, 1999).

Em um estudo realizado por Andrade et al. (2011) na região do Alto Paranaíba, Minas Gerais, avaliou o potencial de lixiviação dos agrotóxicos utilizados nas áreas de agricultura intensiva. Para tal, utilizou-se o software ARAquá (SPADOTTO et al., 2010).

As amostras de solo foram coletadas em três pontos representativos no município de Rio Paranaíba (MG), com profundidades de 0-20, 20-40, 40-60 e 60-80 cm, em um Latossolo Vermelho distroférico de textura argilosa, considerando um volume de irrigação anual médio de 370 mm. Os resultados evidenciaram que os ingredientes ativos com maior potencial de lixiviação foram: imazetapir > fomesafem > metribuzim > nicossulfurom > atrazina > ametrina > clorimurrom-etílico > bentazona, com estimativas de perdas por lixiviação nos primeiros 80 cm de solo de 38,7; 26,5; 1,9; 1,0; 0,8; 0,5; 0,06 e 0,04%, da dose aplicada respectivamente. E alertaram que deve ser dada atenção especial aos agrotóxicos imazetapir e fomesafem, pois suas características físico-químicas são altamente favoráveis à lixiviação nas condições dos Latossolos argilosos. Já os agrotóxicos diurom, linurom, alacloro, trifluralina, fluazifope-p-butílico, paraquate, glifosato, lactofem e oxifluorfem apresentaram mobilidade potencial muito baixa no solo estudado, não evidenciando risco de contaminação de águas subterrâneas.

Em outro estudo conduzido na Bacia do Rio Dourados, Mato Grosso do Sul, utilizou-se o simulador PEARL para avaliar a lixiviação dos principais agrotóxicos usados na região e identificar áreas com maior vulnerabilidade à contaminação de águas subterrâneas (SCORZA JÚNIOR & SILVA, 2006). Os agrotóxicos que apresentaram maior potencial de contaminação foram bentazona, imazetapir, fomesafen, 2,4-D, metamidofós, imazaquin, tiodicarbe e monocrotofós. O solo argissolo mostrou-se mais vulnerável à contaminação das águas subterrâneas quando comparado ao Latossolo.

No município de São Gabriel do Oeste – MS, realizou-se um estudo para avaliar o potencial de lixiviação de agrotóxicos nas águas subterrâneas (BARBOSA et al., 2010). Para tal, foram avaliados 31 agrotóxicos sendo adotado a equação do índice LIX para obter os valores do potencial de lixiviação. Do total, 13 apresentaram potencial de lixiviação, cinco foram classificados na zona de transição, oito com potencial de lixiviação nulo e cinco sem classificação. Os herbicidas com maior potencial de lixiviação e que apresentaram maior probabilidade de contaminação das águas subterrâneas foram: sulfentrazone, imazethapyr, picloram, flumetsulam e fomesafen.

Os estudos de Franceschi et al. (2015) tiveram como objetivo determinar a lixiviação de doses crescentes do herbicida 2,4-D + picloram em um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico utilizando a soja como espécie bioindicadora. Para isso, as amostras desse solo foram usadas como substrato para preenchimento de tubos de PVC com 10 cm

de diâmetro e 50 cm de comprimento. Os tratamentos compreenderam na combinação de cinco doses 0; 1; 0,5; 0,25 e 0,125% de um litro do produto Tordon® em seis profundidades ( 0, 8, 16, 24, 32 e 40 cm) de amostragem, tendo as seguintes variáveis analisadas: fitointoxicação, altura, comprimento radicular, área foliar e matéria seca. O experimento realizou-se em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. Obteve-se resultados onde houve lixiviação do herbicida 2,4-D + picloram até 32 cm de profundidade no Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico, sendo que maiores concentrações do herbicida provocaram efeitos tóxicos nas plantas de soja, mesmo em maiores profundidades.

Giori et al. (2014) avaliaram os efeitos de resíduos de cana (palha, cinza, e adubo) e o tempo de residência na adsorção de alachlor e diuron em dois solos contrastantes (LVd e LVAd), como também os efeitos destes resíduos na lixiviação de alachlor. A adição de cinzas aumentou significativamente a sorção de ambos os herbicidas, enquanto que na adição de palha e adubo não houve efeito. No período de 28 dias, verificou-se um aumento aparente dos coeficientes de sorção ( $K_{d,app}$ ) de 1,2 para 2,3 vezes. A adição de palha e das cinzas diminuiu a lixiviação de alachlor (<1,0% da quantidade aplicada) em relação ao experimento controle (aproximadamente 6% da quantidade aplicada). A palha reteve aproximadamente 80% do alachlor aplicado. Embora isto possa ser superestimado devido a metodologia adotada, a retenção de alachlor na palha não poderia ser previsto pelo uso de  $K_{d,app}$ . O potencial de transporte do alachlor pode ser superestimado, no caso do envelhecimento e da gestão da palha da cana não serem observados nos modelos aplicados.

Mendes et al. (2016) avaliaram a lixiviação de uma mistura de hexazinone, sulfometuron-methyl e diuron em solos com texturas contrastantes. Utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado, com três repetições, em esquema fatorial de 2 x 6, com dois solos (Nitossolo de textura argilo-arenosa e Argissolo Vermelho de textura franco-arenosa) em seis profundidades (0-0,05, 0,05-0,10, 0,10-0,15, 0,15-0,20, 0,20-0,25, 0,25-0,30 m). Três colunas de vidro de 50 cm foram utilizados para cada tipo de solo. A dose utilizada foi de 391,0 + 33,35 + 1.386,9 g a.i. ha<sup>-1</sup> de hexazinone, sulfometuron-methyl e diuron, respectivamente. Após a aplicação da mistura ao topo de cada coluna, realizou-se a simulação de precipitação de 200 mm com 0,01 mol de solução de CaCl<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> aplicado durante 48 horas. As concentrações lixiviadas foram coletadas nos períodos de 6, 12, 24, 36 e 48 horas. Os herbicidas foram analisados através da

cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de UV-Vis. Para hexazinone verificou-se a mais elevada porcentagem de recuperação (40% recuperado) para o solo com textura argilo-arenosa na profundidade de 0,10-0,15 m, enquanto no solo com textura franco-arenosa a recuperação na maioria das vezes ocorreu a uma profundidade de 0,25-0,30 m. O diuron demonstrou baixa mobilidade no solo e foi detectada na maioria dos casos apenas na camada superficial, até 0,10 m, em ambos os solos. O sulfometuron-methyl, no solo com uma textura argilo-arenosa, foi detectado a uma profundidade de 0,15-0,20 m com a maior concentração encontrada a uma profundidade de 0-0,05 m, enquanto que no solo franco-arenoso a concentração mais elevada foi encontrada a uma profundidade de 0,10-0,15 m, também sendo detectado na profundidade de 0,25-0,30 m. Estes resultados mostram que a textura do solo influencia diretamente na lixiviação de hexazinone, sulfometuron-methyl e diuron.

Passos et al. (2015) realizaram um estudo para determinar a mobilidade do sulfentrazone em solos utilizados para reflorestamento (Planossolo Háplico, Argissolo, Cambissolo Húmico, e Neossolo Regolítico) no sul do Brasil. Utilizaram tubos de PVC (diâmetro de 10 cm e 50 cm de comprimento) que foram preenchidos com amostras de solo. O sulfentrazone foi aplicado no topo das colunas que continham solo com a umidade perto da capacidade de campo. Em seguida, simulou-se a precipitação de 60 mm nas colunas. Depois de drenar a água, as colunas foram abertas e as amostras de solo de cada segmento de 5 cm foram retiradas para análise através de cromatografia líquida de alta eficiência. O herbicida foi extraído do solo por o método de extração sólido-líquida com baixa temperatura de partição (SLE-LTP). O sulfentrazone apresentou alta mobilidade nos quatro solos analisados, mas apresentou menor mobilidade no Cambissolo Húmico, devido à sua menor taxa de dessorção. Neste solo, o herbicida permaneceu nas camadas superiores da coluna, enquanto que nos outros solos o herbicida foi distribuído ao longo das colunas. O solo que continha a maior concentração do composto nos dois primeiros segmentos da coluna (0-5 e 5-10 cm) foi o que continha maior teor de argila. Assim, concluiu-se que o processo de lixiviação do sulfentrazone nos solos analisados depende das características físico-hídricas dos solos, em particular, o conteúdo de argila, areia, e matéria orgânica.

O herbicida glifosato e seu metabólito mais detectado, AMPA, foram aplicados em campo durante doze anos e monitorados a fim de verificar a lixiviação desse agrotóxico (NORGAARD et al., 2014). Foram realizadas cinco aplicações anuais de glifosato em

diferentes datas durante o outono. Observou-se o fluxo de massa do soluto no sistema de drenagem durante as cinco aplicações de glifosato, que posteriormente foram comparados para determinar como os diferentes fatores afetam a lixiviação do glifosato e do seu metabólito AMPA. Notou-se que após as primeiras chuvas havia maior lixiviação e escoamento superficial do herbicida, apresentando taxas constantes.

### **1.2.2 Escoamento Superficial**

O escoamento superficial ocorre quando a água de chuva ou irrigação chega ao solo a uma taxa maior do que sua capacidade de absorção. Dependendo da solubilidade do agrotóxico, a água escoada pode carrear esses produtos aplicados ao solo, por meio da dissolução dos compostos na fase aquosa e/ou ainda por meio do carreamento das partículas de solo contendo os compostos sorvidos (FAY & SILVA, 2004).

Os fatores que afetam a perda dos agrotóxicos por escoamento superficial são: clima, relevo do local, estrutura e textura do solo, propriedade dos agrotóxicos e manejo.

Em Campinas-SP, entre os anos de 1987 a 1996, Dechen et al. (2015) realizaram estudos com objetivo de estimar custos da erosão hídrica associados às perdas de nutrientes em quatro taxas de cobertura artificial do solo. Utilizou-se um solo Latossolo Vermelho distroférico, sob chuva natural. O delineamento experimental foi inteiramente ao acaso, com quatro tratamentos (taxas de cobertura do solo: 0%, 24%, 40% e 90%) e três repetições. O solo com 90% de cobertura, em comparação àquele com 0%, reduziu as perdas médias de água em 51,97%, de solo em 54,44% e de matéria orgânica em 54,91%. Os custos variaram de US\$ 107,76 ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> no solo com 0% de cobertura a US\$ 18,15 ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> no solo com 90%. A partir desses valores, estimaram-se para o Brasil perdas de 616,5 milhões de toneladas de solo ao ano, decorrentes do processo de erosão do solo em lavouras, e custos da ordem de US\$ 1,3 bilhão ao ano (DECHEN et al., 2015).

Outro fator é o volume, a intensidade e a frequência das chuvas, que influenciam na perda de agrotóxicos por escoamento superficial (SPADOTTO, 2006). Quanto maior a proporção da chuva, mais rápido o solo atinge a sua capacidade de infiltração provocando um excesso de precipitação que escoará superficialmente. No caso de chuvas de intensidade constante, haverá maior oportunidade de escoamento quanto maior for a

duração. A água da chuva ao chegar ao solo desprovido de vegetação pode desagregar partículas que, conforme seu tamanho, são facilmente carregadas via escoamento superficial e subsuperficial (CARVALHO & SILVA, 2006).

O escoamento superficial de agrotóxicos pela água da chuva foi demonstrado por Marques et al. (2007), através dos seus estudos com objetivo de verificar o impacto das atividades agrícolas sobre a qualidade da água do Iguape Bacia do Rio Ribeira no estado de São Paulo. O período de amostragem abrangeu março de 2002, fevereiro de 2003 e janeiro de 2004, em 10 pontos de captação diferentes. O SPE-LC UV-Vis foi usado para monitorar várias classes de agrotóxicos, tais como carbamatos, triazinas e nitroanilinas. Os resultados revelaram que a qualidade da água está associada com a variação sazonal. De 152 amostras analisadas, 24% mostraram a presença de agrotóxicos, especialmente durante a estação chuvosa.

Em pesquisa realizada por Calheiros et al. (2007) através da Embrapa Pantanal em conjunto com a Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), foram coletadas 16 amostras de rios (tributários da margem direita do rio Paraguai (rios Jauru, Cabaçal e Sepotuba) e os da margem esquerda, como os pertencentes à bacia do rio Cuiabá (rios São Lourenço, Vermelho, Itiquira, Correntes e Piquiri), e os rios Taquari, Negro, Miranda, Apa, além do próprio rio Paraguai) durante o início do período de chuvas, quando os agrotóxicos, nutrientes e solo são mais facilmente carregados para dentro dos rios com as primeiras enxurradas, nos anos de 2001-2002 e 2004. Os agrotóxicos mais utilizados na região são os trifluralina e simazina, e o inseticida endossulfan. Ao todo 32 princípios ativos foram analisados, sendo 9 herbicidas e 23 inseticidas. Os resultados das coletas de 2001 a 2002 indicaram que 83%, das 46 amostras de água analisadas, estavam contaminadas com pelo menos um desses compostos, alguns em concentrações abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira (Resolução 357/2005 do CONAMA), a qual contempla apenas alguns princípios ativos e somente em amostras de água. Em 2004, foram detectados também alguns piretróides (lambda cialotrina, cipermetrina e deltametrina) em diversas amostras de sedimento. Os piretróides são inseticidas de uso muito intenso na agricultura, porém não são substâncias muito persistentes, tendo meia-vida no solo variando de 1 a 6 semanas.

Na Suécia, Boye et al. (2012) elaboraram um relatório que descreve uma série de medidas a fim de reduzir o risco de escoamento superficial de agrotóxicos. O relatório

também considera as condições ambientais suecas e, utilizando o modelo PRZM avalia o risco de que através do escoamento superficial, os agrotóxicos ultrapassem os valores de referência ecotoxicológicos presentes nas águas superficiais. Na Suécia, a maioria do escoamento superficial ocorre durante degelo, quando as perdas de agrotóxicos são improváveis. A incidência temporal e espacial dos eventos de escoamento durante o período vegetativo e a quantidade de agrotóxicos transportados desta forma sugerem que de 35 a 50% do total do fluxo mensal de água durante o verão (maio-setembro) são destinados as águas superficiais. Assim, o escoamento superficial pode contribuir consideravelmente para o transporte de agrotóxicos. Portanto, a adaptação local das medidas de utilização de agrotóxicos é considerada uma estratégia eficiente para a Suécia, delimitando faixas de proteção com vegetação obrigatória ao longo de todos os cursos de água evitando que os agrotóxicos atinjam as águas superficiais.

Maillard et al. (2011) realizaram um estudo sobre a capacidade de retenção dos agrotóxicos nas áreas pantanosas que são depositados através do escoamento superficial na cidade de Alsace, França. Demonstrou que as zonas úmidas de águas pluviais podem eficientemente remover os agrotóxicos através do escoamento das bacias de vinhedo durante o período de aplicação do agrotóxicos, embora as condições hidroquímicas das áreas alagadas podem variar ao longo do tempo. Durante toda a temporada agrícola, as taxas de remoção de cargas pelos ecossistemas naturais variaram de 39% (simazina) a 100% (cimoxanil, glufosinato, cresoxime-metilo e terbutilazina). Dimetomorfe, diuron, glifosato, metalaxil e tetraconazol foram mais eficientemente removidos na primavera do que no verão. Nos resultados ficaram demonstrados que ecossistemas naturais de águas pluviais podem, eficientemente, remover misturas de agrotóxicos nos escoamento superficiais durante os períodos críticos de aplicação, embora as flutuações no regime de escoamento e características hidroquímicas podem afetar as taxas de remoção de agrotóxicos específicos.

Coupe et al. (2012) analisaram as concentrações de glifosato presentes nas bacias hidrográficas dos Estados Unidos resultantes de escoamento superficial. Atualmente, o glifosato é amplamente utilizado em todo o mundo em muitas culturas como soja, milho e algodão. Nos Estados Unidos seu uso aumentou de menos de 10 000 Mg em 1992 para mais de 80 000 Mg em 2007. O meio-oeste Americano é o local onde encontra-se a maior taxa de uso desse produto, as aplicações são realizadas nas culturas de soja e milho



transgênicos. Apesar do aumento no uso em todo os Estados Unidos, não existe uma caracterização do transporte de glifosato e do metabólito AMPA nas bacias hidrográficas. Dessa forma, o estudo mostrou que o glifosato e AMPA foram os mais detectados nas águas superficiais de quatro bacias agrícolas. A frequência e magnitude de detecções variaram em diversas bacias, e da carga, como um percentual de uso, variou de 0,009 a 0,86% e pode estar relacionado a três características gerais: intensidade da fonte, o escoamento da precipitação e de rotas de fluxo. O uso do glifosato próximo a uma bacia hidrográfica, em geral, resulta em contaminação das águas superficiais, no entanto, as bacias hidrográficas com maior risco de contaminação são aquelas que apresentam altas taxas de aplicação e precipitação, resultando no escoamento superficial até atingir as águas superficiais.

Braun et al. (2012) avaliaram as concentrações do agrotóxico abamectin nas águas superficiais após precipitação e escoamento superficial. Foram preparados dois terrenos, sendo um deles adicionado o agrotóxico abamectin e o outro foi o controle. Após simulação das chuvas observou-se que através do escoamento superficial as águas superficiais apresentaram concentrações de  $5,54 \mu\text{g L}^{-1}$  de abamectin.

Moschet et al. (2014) realizaram estudos como objetivo de entender a exposição e o destino de inseticidas e fungicidas nas águas superficiais da Suíça. Foram estudados 86% de todos os agrotóxicos registrados na Suíça, utilizados em áreas agrícolas ou urbanas (249 compostos), além de 134 produtos oriundos de suas transformações. As amostras foram coletadas de cinco rios de porte médio, no período de março a julho de 2012 e foram quantificadas por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa de alta resolução e por cromatografia em fase gasosa com espectrometria de massa. Mais de 100 compostos e 40 produtos de transformação foram detectados nos rios. Foram identificados cerca de 50 compostos com concentrações de até  $1500 \text{ ng L}^{-1}$  em amostras no período de duas semanas. A soma das concentrações dos agrotóxicos foram superiores a  $1000 \text{ ng L}^{-1}$  em 78% das amostras, ficando acima da norma de qualidade ambiental da União Europeia.

Knauer (2016) fez uma análise dos dados coletados entre os anos de 2005-2012, na Suíça, totalizado 345.000 medições de agrotóxicos nas águas superficiais. No geral, foram analisados 203 agrotóxicos aprovados. Para 60 destas substâncias, foram publicadas concentrações regulamentar aceitável (RACs), no qual os dados de ecotoxicológicos são determinados conforme métodos de testes internacionais dentro do procedimento de

autorização. Para 73% dos 60 agrotóxicos avaliados, os dados de monitoramento demonstrou que não foi excedido a RAC em águas superficiais. Sendo que para os 16 compostos restantes, as concentrações ambientais medidas excederam o valor permitido por lei em alguns locais de amostragem. No entanto, 95% de todas as substâncias analisadas ficaram com concentrações abaixo do limite aceitável. Os resultados demonstraram que, em princípio, os agrotóxicos são utilizados com segurança.

Törnquist et al. (2007) apresentam uma visão geral sobre a ocorrência de agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas da Suécia, durante o período de 1985-2005, incluindo resultados analíticos de 7.235 amostras disponíveis em uma base de dados nacional. Obtiveram como resultado, durante estes 20 anos, que as concentrações ambientais de agrotóxicos acima de  $0,5 \text{ ug L}^{-1}$  vem diminuindo. Para as águas superficiais, houve uma redução substancial nas concentrações de agrotóxicos. No entanto, em águas subterrâneas não ocorreu uma melhoria semelhante, mesmo com os esforços que têm acontecidos na Suécia para diminuição de substâncias nocivas presentes na água. Os pesquisadores concluíram que esta evolução na diminuição das concentrações ambientais de agrotóxicos nas águas superficiais é positiva e, provavelmente foi o resultado de algumas das medidas nacionais de redução do risco de contaminação por esses produtos.

### **1.2.3 Volatilização**

Volatilização é o processo pelo qual as moléculas dos agrotóxicos passam do estado líquido para a forma de vapor, podendo se perder para a atmosfera. Esse processo é outra fonte significativa de perda de agrotóxicos, sendo função da pressão de vapor e das propriedades químicas do produto, como estrutura e peso molecular. Para alguns agrotóxicos, esse processo pode ser tão intenso que, depois de sua aplicação, há necessidade de imediata incorporação ao solo, para que não se percam substancialmente na forma de vapor para a atmosfera (DE OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011).

A pressão desempenhada pelo vapor sobre o líquido em condições de equilíbrio a uma determinada temperatura, indica o grau de volatilização e a possível perda dos agrotóxicos para a atmosfera. Quanto maior a pressão de vapor, mais volátil será o agrotóxico. De acordo com a pressão de vapor de cada agrotóxico, alguns aspectos para

aplicação devem ser considerados como temperatura e umidade do ar, modo de aplicação e tipo de formulação, pois a dispersão de herbicidas devido à volatilização e a deriva podem atingir plantas não alvo e causar fitotoxicidade (STRACHAN et al., 2010).

O processo de volatilização constitui um dos fatores de maior peso para a contaminação atmosférica em lugares de altas temperaturas. Os agrotóxicos demonstram um aumento na tendência de volatilização sobre condições tropicais quando comparadas a regiões de clima mais ameno. Com isso, há necessidade de avaliar a validade dos estudos realizados em zonas temperadas, pois a extrapolação e o prognóstico não devem ser aplicados nem para os produtos com maior estabilidade ambiental nas condições tropicais (ALVES & OLIVEIRA-SILVA, 2003).

Moreira et al. (2012) em seus estudos forneceram dados sobre a presença dos agrotóxicos atrazina, clorpirifós,  $\alpha$ -endossulfam,  $\beta$ -endossulfam, flutriafol, malatim e metolaclo em água de áreas urbanas e rurais das cidades de Campo Verde e Lucas do Rio Verde, no estado do Mato Grosso, Brasil. As amostras de água superficial, de chuva e subterrânea foram coletadas nas estações secas e chuvosas em 2007 e 2008, nessas importantes áreas produtoras de grãos. Os resultados revelaram maior diversidade de substâncias e frequência de detecção em amostras de água de chuva. Concentrações de atrazina, endossulfam e malatim foram encontradas acima dos níveis permitidos pela legislação brasileira em algumas amostras de água superficial e subterrânea, e os metabólitos DIA (de-isopropil-atrazina) e endossulfam sulfato foram encontrados em níveis maiores do que os compostos parentais em algumas amostras. Sendo assim, os resultados demonstraram a vulnerabilidade dos recursos hídricos nessas áreas e apontam para o risco de contaminação de áreas de nascentes de importantes córregos por agrotóxicos.

Laabs et al. (2002) estudaram sobre a distribuição de agrotóxicos na região nordeste da bacia do Pantanal mato-grossense. Foram monitorados 29 agrotóxicos e 3 metabólitos nas águas superficiais, sedimentos e águas pluviais da área de estudo durante a estação de aplicação desses produtos. Em amostras ambientais, 19 agrotóxicos e 3 metabólitos foram detectados em quantidades mensuráveis, o que resulta em uma detecção de agrotóxicos em 68% das amostras de água de superfície, 62% de amostras de sedimentos e 87% de amostras de águas pluviais. Amostras de águas superficiais foram mais frequentemente contaminadas por compostos endossulfam, ametryn, metolachlor e metribuzin, embora em

concentrações baixa ( $<0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ). As amostras de sedimento apresentaram concentrações de até  $4,5 \mu\text{g kg}^{-1}$  de DDT, DDE, endosulfan-sulfato,  $\beta$ -endosulfan e ametryn. Em contraste, na água da chuva encontrou-se quantidades substanciais de endosulfan, alacloro, metolachlor, trifluralina, monocrotofos e profenofos (concentrações máximas de 0,3 a  $2,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ) nas terras altas. Amostras de águas pluviais da planície tomadas à 75 km da área próxima à aplicação possuía de 5 a 10 vezes concentrações média de agrotóxicos menores do que nas terras altas. Taxas de deposição acumulada da soma dos agrotóxicos dentro do período de estudo variou de  $423 \mu\text{g m}^{-2}$  nas terras altas a  $14 \mu\text{g m}^{-2}$  nas terras baixas. A entrada de agrotóxicos nos ecossistemas indica ser mais relevantes em regiões tropicais do que em regiões temperadas.

Houbraken et al. (2015), avaliaram a taxa e extensão da volatilização de 10 agrotóxicos após a aplicação nas culturas de grama, batata e cevada. As dimensões do campo para cada cultura foram de 40 m de comprimento e 27 m de largura (0,108 ha). Nenhum dos agrotóxicos aplicados foi usado nos campos ao redor. Nos resultados, oito dos 10 agrotóxicos, apresentaram taxas de volatilização similares entre os modelos PEARL e ADMS (Sistema de Modelização de Dispersão Atmosférica). Para os outros agrotóxicos, foram encontradas diferenças entre os modelos. Notou-se que quando há maior umidade nas folhas também há aumento na volatilização de propizamida e trifloxistrobina. A confiabilidade dos parâmetros de entrada dos agrotóxicos, em especial a pressão de vapor, é discutida. Conclui-se que a volatilização dos agrotóxicos propizamida, pirimetanil, clortalonil, diflufenican, tolilfluanida, ciprodinil e Z-dimetomorfe aplicados nas culturas sob condições ambientais realistas pode ser simulada com o modelo PEARL.

Nos estudos de Schneider et al. (2013) foram analisados a influência de diferentes regimes de umidade na volatilização de dois agrotóxicos (trialato e trifluralina), demonstrada através de sistema de túnel de vento em escala de bancada, que permitiu o estabelecimento de condições de umidade bem controladas no solo. No experimento de partida com condições muito secas, aumentando a umidade relativa no ar adjacente de 60 a 85%, resultou em um aumento de até oito vezes a taxa de volatilização dos agrotóxicos. Um forte aumento adicional na volatilização (até 3 vezes superior) foi causado por um evento de chuva simulada. De acordo com esta interpretação, a comparação dos dois solos sugeriu que a área de superfície mineral foi a propriedade do solo que governa a volatilização em condições secas, enquanto a matéria orgânica do solo foi a variável de

controle em condições molhadas. Os resultados deste estudo demonstrou que os efeitos de umidade sobre a volatilização de um agrotóxico pode ser interpretado pelo mecanismo de sorção para superfícies minerais sob condições secas.

Dubus et al. (2000) verificaram a presença de agrotóxicos nas chuvas Europeias. Aproximadamente metade dos compostos analisados foram detectados nas águas pluviais. Para aqueles detectados, a maioria das concentrações estavam abaixo de  $100 \text{ ng L}^{-1}$ , mas alguns apresentaram maiores concentrações, chegando a atingir alguns milhares de nanogramas por litro, entretanto essas quantidades foram detectadas ocasionalmente em alguns locais de monitoramento. Os compostos mais frequentemente encontrados foram: lindano ( $\delta$ -HCH) e o seu isômero ( $\alpha$ -HCH), que foram detectadas em  $90 \pm 100\%$  dos locais de amostragem. Para compostos desenvolvidos mais recentemente, a detecção foi geralmente limitado ao período de pulverização. Os pesquisadores propõem uma classificação para os agrotóxicos quanto ao seu potencial de deposição.

#### **1.2.4 Sorção**

O processo de sorção afeta diretamente o transporte de agrotóxicos no solo pelo retardamento da migração e, indiretamente, pela redução das taxas de degradação (KAH & BROWN, 2006). A sorção protege o agrotóxico da degradação e reduz o seu transporte no solo, enquanto que o processo de dessorção exerce o papel reverso, embora a cinética de sua reação seja muito mais lenta. O valor do coeficiente de sorção ( $K_d$ ) serve de parâmetro para alimentar praticamente todos os modelos matemáticos, os quais visam estimar, por exemplo, a lixiviação, a volatilização, a fotodegradação (em estado adsorvido às superfícies de aerossóis) e o escoamento superficial do agrotóxico para um determinado compartimento do ambiente (SCHREIBER, 2012).

Geralmente, quanto maior for a sorção de um agrotóxico ao solo, menor será a sua disponibilidade e a sua taxa de degradação e, conseqüentemente, menor será a sua mobilidade, sendo menores as chances deste alcançar águas superficiais e/ou subterrâneas.

Pereira-Junior et al. (2015) avaliaram a sorção dos agrotóxicos hexazinona e tebuthiuron em amostras de solo com e sem queima da palha. Ambos os herbicidas apresentaram baixos coeficientes de sorção aparentes (média de  $K_{d,app} = 0,6$  e  $2,4 \text{ L kg}^{-1}$

para hexazinone e tebuthiuron, respectivamente), sugerindo que eles podem lixiviar para as águas subterrâneas. Nos solos houve acúmulo de carbono orgânico, devido a palha de manutenção presente no campo, que afeta positivamente a sorção dos dois agrotóxicos, mas seus efeitos não foram suficientes para classificá-los como não-lixiviáveis.

Giori et al. (2014) estudaram os efeitos de resíduos de cana (palha, cinza e adubo) e tempo de residência (“envelhecimento”) na sorção de alacloro e diuron em dois solos contrastantes (LVd e LVAd), bem como os efeitos desses resíduos sobre a lixiviação de alacloro. A cana é uma cultura importante no Brasil que gera enormes quantidades de resíduos orgânicos que normalmente são deixados depositados ou aplicados no solo, e afetam assim o comportamento de herbicidas. Adição de palha e adubo não teve nenhum efeito, enquanto a adição de cinzas aumentou significativamente a adsorção de ambos os herbicidas. O envelhecimento (28 dias) aumentou coeficientes de distribuição aparente de sorção (valores de  $K_{d,app}$ ) de 1,2 a 2,3 vezes. A palha e alterações de cinzas resultou em menos lixiviação de alacloro (<1,0% da quantidade aplicada). A palha manteve cerca de 80% do alacloro aplicado durante a lixiviação.

Singh et al. (2015) analisaram se a sorção-dessorção do inseticida fipronil é influenciada pelas propriedades do solo e variáveis, tais como pH, força iônica, temperatura, etc. Uma melhor compreensão das propriedades do solo e suas variáveis em processos de sorção-dessorção por quantificação de fipronil por cromatografia líquida pode ajudar adequadamente a otimizar o manejo do solo para reduzir a contaminação das águas superficiais e subterrâneas. Na presente investigação, a sorção-dessorção de fipronil foi estudada em alguns solos em concentrações variadas, força iônica, temperaturas e valores de pH. A sorção de fipronil em solos foram analisados conforme o modelo de Freundlich. A sorção-dessorção de fipronil variou com força iônica em cada um dos solos. A sorção diminuiu, mas aumentou com a temperatura de dessorção. Sorção não se alterou com o aumento do pH, mas para a dessorção não houve correlação. A dessorção cumulativa de fipronil de solo foi significativamente e inversamente relacionada com o teor de carbono orgânico do solo. Assim, a sorção de fipronil em solos pareceu ser um processo físico com o envolvimento de ligação de hidrogênio. Um aumento no carbono orgânico do solo pode ajudar a reduzir dessorção de fipronil. Regimes de alta temperatura são mais propício para a dessorção.

Lourencetti et al. (2012) demonstraram em seus estudos a influência da vinhaça de

cana de açúcar sobre a persistência, a sorção e potencial de lixiviação do diuron, hexazinona e tebuthiuron, ambos em solo argiloso e solo arenoso de uma área tropical do Brasil. Os experimentos foram realizados sob condições controladas de laboratório. A adição de vinhaça de cana para o solo influenciou a persistência e sorção dos agrotóxicos, tanto a argila estudada e solos arenosos, com uma diminuição considerável nos valores diuron DT50 em solo argiloso. Estes resultados sugerem que atenção especial deve ser dada a tais áreas como aqueles em que o solo arenoso foi coletado neste estudo, que é uma área de recarga do Aquífero Guarani e é provável que haja contaminação das águas subterrâneas devido ao elevado potencial de lixiviação dos agrotóxicos aplicados.

Schmidt et al. (2015) avaliaram a sorção e a dessorção do tiametoxam e atrazina em um Latossolo Vermelho distroférico típico submetido a diferentes sistemas de manejo em um experimento de longa duração. Os sistemas de manejo do solo avaliados foram convencional, integração lavoura pecuária e plantio direto. Para tal, utilizaram o método da batelada além de amostras de solo coletadas nas profundidades de 0-10 e 10-30 cm. Observaram baixa retenção de ambos os agrotóxicos no solo para os sistemas de manejo. Para sorção, considerando ambas as profundidades e todos os sistemas, os valores dos coeficientes de Freundlich variaram de 0,87 a 4,30 L kg<sup>-1</sup> para o tiametoxam e de 0,98 a 3,55 L kg<sup>-1</sup> para a atrazina. Os expoentes de Freundlich variaram de 0,53 a 1,70 para ambos os compostos considerando-se todas as profundidades e sistemas. Os coeficientes de dessorção foram, em sua maioria, superiores aos de sorção sugerindo a ocorrência do fenômeno de histerese.

### **1.2.5 Degradação**

O comportamento ambiental do agrotóxico pode ser estimado com base em algumas características de sua molécula. Duas características importantes são: o tempo de permanência do agrotóxico no solo e sua afinidade pela água. Com relação à permanência do agrotóxico no solo, utiliza-se o valor de meia vida, que se refere ao tempo, em dias, necessário para que 50% da dose aplicada “desapareça” ou degrade no solo (SCORZA JUNIOR et al., 2010).

Os processos de degradação de agrotóxicos são responsáveis pela minimização dos

problemas associados com persistência, acúmulo e efeitos ambientais associados a esses produtos depois que as pragas alvo tenham sido controladas. São três os tipos principais: 1) fotodegradação, que é a quebra de moléculas pela ação da luz do sol, podendo ocorrer na folhagem, na superfície do solo e até mesmo no ar; 2) biodegradação, que ocorre quando microrganismos como fungos, algas e bactérias usam a molécula dissolvida na solução do solo como substrato alimentar, podendo ser acelerada quando um mesmo agrotóxico é usado repetidamente no campo; 3) degradação química, que corresponde à quebra de agrotóxicos por processos que não envolvem organismos vivos, podendo ser de diversos tipos e com diferentes taxas de reações químicas, sendo a hidrólise a reação mais importante (CASTRO, 2005).

Com objetivo de avaliar a degradação do agrotóxico sulfentrazone em dois solos (Latossolo Vermelho Distroférico típico e Argissolo Vermelho Distroférico típico) típicos da cultura da cana-de-açúcar em Mato Grosso do Sul, e analisar a influência de temperatura, umidade e profundidade na taxa de degradação, Brum et al. (2013) utilizaram solos incubados em diferentes condições de umidade (50 e 80% da capacidade de campo), temperatura (30 e 40° C) e profundidade (0-30 e 50-70 cm). Os resultados demonstraram que o sulfentrazone foi menos persistente em condições de maior umidade (80% da capacidade de campo), temperatura mais elevada (40° C) e em horizontes superficiais do solo (0-30 cm). A degradação do sulfentrazone, para a maioria das condições estudadas, foi melhor descrita pelo modelo bifásico de Gustafson & Holden (1990). Os valores de meia vida para o sulfentrazone nas diferentes condições de tipos de solos, umidades, temperaturas e profundidades avaliadas variaram de 34 a 116 dias (BRUM et al., 2013).

Bento et al. (2016) estudaram a cinética de dissipação de glifosato e seu metabólito AMPA no solo, em condições bióticas e abióticas, afetado pela temperatura, umidade do solo e de luz/escuridão. Amostras não estéreis e estéreis de solo foram inoculadas com 16 mg kg<sup>-1</sup> de glifosato, submetido a três conteúdos de umidade (20% WHC, 60% WHC, saturação) e incubadas durante 30 dias a 5° C e 30° C, em condições de ausência e presença de luz. Os processos abióticos desempenharam um papel insignificante para ambos os compostos. Sob condições bióticas, a dissipação de glifosato e AMPA foram afetados principalmente pela temperatura, mas também pela umidade do solo. Nos regimes de luz não observou-se efeito significativo. A meia-vida do glifosato variou entre 1,5 e 53,5 dias, enquanto que a sua DT90 variou entre 8,0 e 280 dias, dependendo do tratamento.



AMPA persistiu mais tempo do que o glifosato no solo, com o seu DT50 a 30° C entre 26,4 e 44,5 dias, e a sua DT90 entre 87,8 e 148 dias. Os valores mais curtos DT50 / DT90 para ambos os compostos ocorreu a 30° C e sob condições ótimas de umidade (solos saturados). Com base nestes resultados, conclui-se que o glifosato e AMPA dissiparam rapidamente sob condições de clima quente e chuvoso. No entanto, repetidas aplicações de glifosato em culturas de inverno em países onde os invernos frios e secos ocorrem normalmente pode levar a poluição do solo no local, com os consequentes riscos potenciais para o ambiente e a saúde humana.

O conteúdo de umidade do solo está diretamente relacionado com vários fatores como a presença de matéria orgânica e dos microrganismos degradadores, a possível lixiviação, a mobilidade do agrotóxico e também com a temperatura. Assim, o efeito da umidade bem como a temperatura e a atividade microbiana, estão estritamente ligados com a degradação e a persistência de agrotóxicos no solo (BRUM et al., 2013).

### **1.3 Contaminação Ambiental por agrotóxicos**

Diversos estudos na literatura evidenciam a presença de agrotóxicos nos diferentes compartimentos ambientais como, água, solo e ar.

Na região de Primavera do Leste, MT, foram detectados resíduos dos herbicidas simazina, metribuzin, metolachlor, trifluralin, atrazina e dois metabólitos da atrazina, deisopropylatrazine (DIA) e deethylatrazine (DEA) nas águas superficiais e subterrâneas, no período de setembro à dezembro de 1998 e em abril de 1999 (DORES et al., 2008). Detectou-se que a concentração máxima desses agrotóxicos variou de 0,14  $\mu\text{g L}^{-1}$  à 1,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os pesquisadores concluíram que o uso sistêmico de agrotóxicos nas culturas da região de Primavera do Leste, MT, está causando contaminação dos recursos hídricos. Indicaram que é necessário realizar um monitoramento de longo prazo das águas para avaliar os riscos à saúde (DORES et al., 2008).

Em Ontario, no Canadá, Van Stempvoort et al. (2016) encontraram resíduos de glifosato e de seu metabólito AMPA em amostras de águas subterrâneas. As amostras de água foram retiradas nas profundidades de 3 à 20 metros. Em 10,5% das amostras foram detectados a presença de glifosato e em 5% a presença de AMPA. As maiores

concentrações foram localizadas nas regiões mais altas, onde foram detectadas as concentrações de 663 ng L<sup>-1</sup> de glifosato e 698 ng L<sup>-1</sup> de AMPA. Todas essas concentrações estão bem acima das normas canadenses de qualidade de água potável e de proteção da vida aquática. Os pesquisadores concluíram que os compostos glifosato e AMPA são persistentes em águas subterrâneas e que são transportados para as águas superficiais. Também são transportados por meio de deposição atmosférica, contaminando áreas que não são alvos da aplicação desses agrotóxicos, o que reforça essa interpretação é a detecção de glifosato e AMPA em amostras de precipitação obtidos na mesma bacia hidrográfica.

Ccanccapa et al. (2016) realizaram um estudo no período de dois anos para avaliar a contribuição da agricultura e das atividades urbanas nas concentrações de agrotóxicos encontrados nos rios Júcar e Turia na comunidade Valenciana, leste da Espanha. Foi detectado a ocorrência de 50 tipos diferentes de agrotóxicos nos rios e as concentrações máximas registradas atingiram 200 ng L<sup>-1</sup>. Chlorpyrifos foi o agrotóxico mais encontrado, enquanto que as substâncias imazalil, thiabendazole, tolclofos metil, ethion e carbofuran foram as que tiveram as concentrações mais elevadas. Os locais mais poluídos eram as nascentes e foz, o que coincide com as áreas agrícolas e de precipitação. Os pesquisadores concluíram que a avaliação de risco ambiental indicou que organofosforados e fungicidas são uma ameaça para os peixes e crustáceos, já os herbicidas e fungicidas são perigosos para as algas. O controle rigoroso das concentrações de agrotóxicos é de suma importância para a preservação do ecossistema aquático.

Papadakis et al. (2015) realizaram um estudo de monitoramento de agrotóxicos nos principais rios e lagos do norte da Grécia (Macedônia, Trácia e Tessália). Um total de 416 amostras foram coletadas ao longo do período de 1,5 anos (setembro de 1999 a fevereiro de 2001) em seis rios e dez lagos. Os resultados mostraram que os herbicidas metolachlor, prometryn, alachlor e molinate foram os agrotóxicos mais frequentemente encontrados (29%, 12,5%, 12,5% e 10%, respectivamente) e apresentaram concentrações elevadas, frequentemente acima de 1 µg L<sup>-1</sup>. Clorpirifós etil foi o inseticida mais detectado (7%). As concentrações mais elevadas foram registradas durante o período de maio à julho, logo após as aplicações dos agrotóxicos. Os pesquisadores verificaram que os agrotóxicos alaclor, atrazina e α-HCH estavam com níveis de risco cancerígenos à saúde humana,

enquanto que o clorpirifós etil, dicofol, dieldrin e endosulfan excederam o nível máximo de concentração estipulada pela União Européia.

A bacia hidrográfica do rio Cuiabá está localizada em uma área de forte atividade agrícola e pecuária. Nessas áreas são utilizados muitos insumos agrícolas, como os agrotóxicos, para manter a alta produtividade da região. Porém devido ao processo de dispersão, os agrotóxicos são enviados para o meio ambiente (POSSAVATZ et al., 2014). Os pesquisadores estudaram a contaminação das águas por agrotóxicos. Para isso, recolheram amostras de sedimento de fundo durante o período de agosto de 2011 à julho de 2012, para a detecção dos agrotóxicos atrazina, cipermetrina, clorpirifós, endossulfam ( $\alpha$ ,  $\beta$  e seu metabólito endossulfam sulfato), lambda-cialotrina, malationa, metolacloro, metribuzim, parationa metúlica, permetrina e trifuralina. Foram encontrados resíduos de agrotóxicos em concentrações que variavam de  $5,7 \mu\text{g kg}^{-1}$  a  $79,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Embora a detecção tenha sido considerado baixa, os resultados indicam que há potencial de transporte de agrotóxicos usados na bacia do rio Cuiabá que conseqüentemente atingem o Pantanal.

Em Bueng Niam, província de Khon Kaen, Tailândia, Harnpicharnchail et al. (2013) avaliaram os resíduos dos agrotóxicos encontrados nas águas e no ar desta região agrícola. Foram retiradas 150 amostras de 15 estações selecionadas. As amostras foram coletadas em duas fases sendo a primeira durante o verão e a segunda durante o inverno. Os resultados mostraram que dicrotophos, chlorpyrifos, profenofos e ethion foram encontradas em grandes concentrações no solo e em baixas concentrações no ar. Em amostras de águas superficiais, a maior concentração média de um agrotóxico foi de  $1,3757 \pm 0,5014 \text{ mg L}^{-1}$  para dicrotophos no verão e  $0,3629 \pm 0,4338 \text{ mg L}^{-1}$  de ethion no inverno. A maior concentração média de um agrotóxico em amostras de solo foi de  $42,2893 \pm 39,0711 \text{ mg kg}^{-1}$  de ethion no verão e  $90,0000 \pm 24,1644 \text{ mg kg}^{-1}$  de ethion no inverno.

#### **1.4 Avaliação de Risco Ambiental de Agrotóxicos**

Por conta do risco de contaminação ambiental que os agrotóxicos apresentam, sua avaliação de risco ambiental passou a ser exigida durante o processo de registro de um agrotóxico no Brasil através da Lei Federal nº 7.802/89. A avaliação do risco ambiental de agrotóxicos analisa a probabilidade de que um efeito ecológico adverso possa ocorrer decorrente da exposição do meio ambiente a uma ou mais substâncias.

O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA é o órgão responsável pela avaliação de risco ambiental de agrotóxicos no Brasil e a previsão legal para realizar esse papel é conferido pelos decretos nº 4.074/2002 e nº 6.913/2009; e pelas instruções normativas conjunta Mapa/Anvisa/Ibama nº 1/2006; nº 3/2006; nº 6/2006 e nº 1/2010. O Instituto passou a adotar a estrutura conceitual do processo de avaliação de risco ambiental definido pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) na avaliação de novos ingredientes ativos (IBAMA, 2012).

A avaliação de risco ambiental de agrotóxicos (ARA), trata do perigo que esses produtos podem causar aos organismos vivos em decorrência do tempo de exposição a essas substâncias, ocasionando no risco ambiental, que é a função do perigo e da exposição aos agrotóxicos (SPADOTTO, 2006). Para proteger o meio ambiente dos riscos causados por um agrotóxico antes da sua aprovação para comercialização, e necessário realizar uma série de testes com o objetivo de determinar se o produto oferece risco aos seres vivos. O processo passa por agrupar os dados e informações, gerar estimativas e incertezas da interação entre os agrotóxicos e o meio ambiente e, elaborar relatórios das estimativas das concentrações dos agrotóxicos e suas interações com os organismos vivos, de forma que seja útil para tomada de decisão em liberar ou não a comercialização desses produtos do ponto de vista ambiental.

Em linhas gerais, o risco a um agrotóxico depende do tempo de exposição e da toxicidade da substância. A exposição é a quantidade do produto que é depositada sistematicamente sobre o meio ambiente durante o tempo. Já a toxicidade de um agrotóxico é a medida de quão venenosa é substância para as pessoas e para o meio ambiente. Portanto, mesmo que os agrotóxicos tenham baixa toxicidade, eles podem representar perigo aos seres vivos se a exposição a esses produtos for elevada (WHITFORD et al., 2003).

A avaliação do potencial de risco ao meio ambiente pelo uso dos agrotóxicos é uma

importante etapa no processo de registro de agrotóxicos de vários países. Nos Estados Unidos, a Lei Federal 7 U.S.C. §136 et seq. 1996 estabelece que os agrotóxicos devem atender as exigências da *Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act* (FIFRA), que determina que esses produtos não podem causar efeitos adversos sobre o meio ambiente. Foi delegado a Agência de Proteção ao Meio Ambiente (EPA) o controle sobre o licenciamento para a distribuição, venda e uso de agrotóxicos nos Estados Unidos (USEPA, 2016).

No início dos anos de 1990 havia um crescente interesse sobre o campo da avaliação de risco ambiental. Assim, em 1998, a EPA publicou o “Guidelines for Ecological Risk Assessment”, um trabalho que trata das diretrizes para avaliação de risco ambiental baseado na revisão da publicação anterior de 1992. Esta avaliação estabeleceu a divisão da avaliação do risco ambiental em dois elementos principais: caracterização dos efeitos e caracterização da exposição. Estes fornecem o foco para a realização das três fases de avaliação de risco: formulação do problema, análise e caracterização dos riscos (USEPA, 1998). Este modelo melhorou as fases de planejamento, análise e caracterização de risco ambiental, pois envolveu um grande número de especialistas nas mais variadas áreas do conhecimento no processo de avaliação.

No Brasil, o processo de avaliação do risco ambiental pode ser descrito em quatro etapas: 1. coleta de informações; 2. formulação do problema; 3. análise de risco e 4. caracterização do risco (Figura 6). Na etapa 1 de coleta de informações, deve-se levantar todos os dados físico-químicos relativos ao agrotóxico a fim de verificar seu comportamento no meio ambiente e sua toxicidade para o meio ambiente. Na etapa 2 é realizado a formulação do problema, que estabelece o plano de análise, o modelo conceitual e os critérios de avaliação. Na etapa 3 é realizado a análise de risco, onde é caracterizado os efeitos da exposição dos agrotóxicos ao meio ambiente. Por último, na etapa 4 é realizado a estimativa e a descrição do risco ambiental, onde a agência reguladora é comunicada sobre o parecer da avaliação de risco ambiental emitindo um parecer sobre a liberação ou proibição do agrotóxico avaliado. Nesse processo pode haver revisão na etapa 3 de análise de risco, caso haja dúvidas relativas a metodologia e nos cenários de exposição testados. Os critérios usados para decidir a aceitação dos riscos ambientais causados pelos agrotóxicos e os caminhos pelos quais os riscos são estimados podem variar devido ao seu objetivo. De forma geral, a aceitação do risco ambiental é determinada pelos gestores de

risco, que visam ponderar os benefícios e os riscos do uso dessas substâncias (REBELO, 2013).

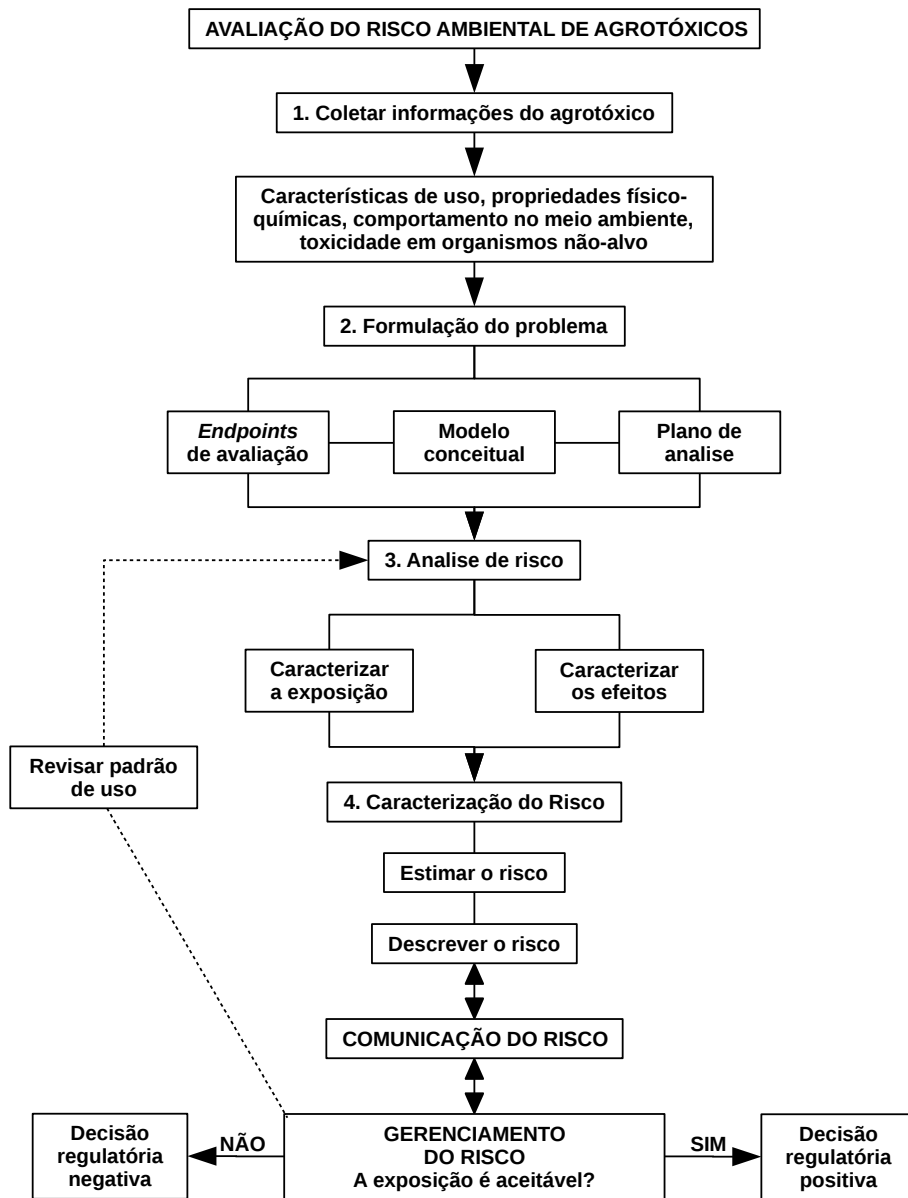


Figura 6: Avaliação de risco ambiental de agrotóxicos. Fonte: Rebelo & Caldas, (2014).

Na União Europeia (UE), o processo de avaliação de risco ambiental de agrotóxicos é normatizado pelos regulamentos 396/05 e 1107/09, também por pelas diretivas 128/09,

60/2000, que estabelecem os limites máximos para as concentrações ambientais de agrotóxicos.

O regulamento 1107/09 entrou em vigor em junho de 2011, e teve como objetivo aumentar o nível de proteção à saúde humana, aos animais e ao meio ambiente simplificando os procedimentos e oferecendo várias alternativas para os agricultores e produtores em toda UE. Os principais elementos do atual regime são a equiparação dos produtos semelhantes, que estão liberados e podem ser comparados pelos agricultores e, a exclusão do produtos que são mais perigosos aos seres vivos. As disposições da Diretiva 128 e do Regulamento 1107, baseiam-se explicitamente no princípio da precaução. Em particular, isso não impedirá os Estados-Membros de aplicar o princípio da precaução, caso exista incerteza científica acerca dos riscos para a saúde humana, animal ou para o meio ambiente decorrente dos produtos fitofarmacêuticos a serem autorizados no seu território, conforme descrito no artigo 1, inciso IV do regulamento 1107/09 (REGULATION, 2009).

Para aprovação de um agrotóxico na UE o mesmo deve ser eficaz no seu propósito e não deve apresentar riscos à saúde humana ou animal, também não deve contaminar as águas subterrâneas, não podem apresentar níveis inaceitáveis para o meio ambiente e nem para os vegetais, não podem causar sofrimento desnecessário as pragas que eles devem controlar (art. 4, inciso II do regulamento 1107/09). Será proibido a comercialização de agrotóxicos que forem classificados como sendo da categoria 1A e 1B de acordo com o regulamento 1272/2008, classificados como mutagênicos, cancerígenos e tóxicos à reprodução. São proibidos também os que forem desreguladores do sistema endócrino, podendo causar efeitos prejudiciais nos seres humanos (Anexo II, item 3.6 do regulamento 1107/09). Da mesma forma, não será aprovada substâncias que se apresentarem muito persistentes, tendo meia vida maior do que 40 dias na água doce, 60 dias em água do mar, 120 dias no solo ou em sedimentos de água doce e 180 dias em sedimentos marinhos. Já as substâncias que forem bioacumulativas e tiverem grande mobilidade ou potencial para percorrer grandes distâncias, estão vetadas (REGULATION, 2009).

O artigo 5º do regulamento 1107/09 diz que as autorizações concedidas pelos Estados-Membros são válidas pelo período de 10 anos, podendo ser renovadas quando solicitado. As renovações têm um período de validade que varia de 5 à 15 anos, conforme descrito no artigo 14 do mesmo regulamento.

O processo de registro de agrotóxicos se opera pelo relatório de um dos Estados-

Membros que representa os interessados para fins de aprovação do registro e o encaminha à Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (EFSA). Então, uma avaliação de risco científica é conduzida, seguida da gestão de riscos coordenada pela Comissão Europeia, com a assistência dos Estados-Membros e do Comitê Permanente da Cadeia Alimentar e da Saúde Animal. Se a avaliação mostrar que a substância não configura efeito nocivo à saúde humana e animal e não apresenta influência inaceitável ao meio ambiente, ela pode ser aprovada. Assim, uma lista de ingredientes ativos é estabelecida e os Estados-Membros só podem autorizar produtos contendo tais ingredientes (REGULATION, 2009).

Outros países, como Canadá, Austrália e Japão, também possuem procedimentos estabelecidos para avaliação de risco ambiental, enquanto que na China estes ainda estão sendo desenvolvidos. No Chile, o Ministério da Agricultura desenvolveu uma base de dados de agrotóxicos que permite uma avaliação de risco simplificada, baseada nos estudos realizados por Finizio et al. (2001), para determinar a concentração ambiental esperada do agrotóxico após seu uso (REBELO & CALDAS, 2014).

No processo de avaliação do risco ambiental de agrotóxicos, o uso de modelos matemáticos implementados em simuladores computacionais são considerados importantes ferramentas na obtenção das estimativas das concentrações ambientais. Com base nessas concentrações são tomadas as decisões sobre o risco apresentado por um agrotóxico ao meio ambiente.

Atualmente, existem vários modelos matemáticos implementados em simuladores computacionais que simulam o comportamento ambiental de agrotóxicos em diferentes cenários agrícolas e que são utilizados para avaliação do risco ambiental. No entanto, há necessidade que suas estimativas sejam conservadoras, pois não se pode correr o risco de liberar um agrotóxico para uso no país que tenha alto potencial de contaminação, por exemplo, do solo e do lençol freático, ocasionando danos ao meio ambiente.

### **1.5 Uso de simuladores para estimativas de concentrações ambientais de agrotóxicos por lixiviação**

Para gerar estimativas da concentração ambiental de agrotóxicos nos diferentes cenários, ou seja, a combinação de solo, água, ar e plantas, é necessário utilizar os modelos matemáticos implementados em simuladores computacionais. Com o objetivo de gerar



essa estimativa deve-se, em primeiro lugar, adotar um modelo conceitual, que simplifique a realidade. Porém, o modelo deve prever o comportamento e o destino ambiental dos agrotóxicos em função de suas características básicas, padrão de uso, local de aplicação, condições climáticas e ambientais pré-determinadas. Através da simplificação da realidade em um modelo, não é possível prever todas as interações que podem ocorrer em um sistema complexo. No entanto, a utilização de modelos conceituais ajudam no processo de geração da estimativa das concentrações ambientais por meio de cenários de exposição, permitindo nortear os especialistas na avaliação do risco ambiental (IBAMA, 2012).

A utilização de modelos matemáticos implementados em simuladores computacionais para avaliação do risco ambiental de agrotóxicos pode gerar economia de recursos financeiros para as empresas e governos, pois evita gastos com experimentação em laboratório e campo. Existe também grande economia de tempo já que por meio do uso de simuladores, é possível verificar se um produto apresenta potencial de contaminação ao meio ambiente em apenas alguns dias, enquanto se forem utilizados métodos convencionais esse tempo pode ser de anos. Outro ponto importante é poder estimar a taxa e o melhor momento para aplicação dos agrotóxicos, de modo a maximizar a proteção à cultura e a minimizar os impactos ambientais adversos (SPADOTTO et al., 2007).

Nos países da União Europeia e nos Estados Unidos, os simuladores têm sido empregados como ferramentas para auxiliar os órgãos competentes com relação à previsão de impacto ambiental e ao registro de agrotóxicos (CASTRO, 2005). No Brasil, há vários estudos mostrando a importância da utilização de simuladores. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA implementou a utilização de simuladores baseando-se na abordagem norte-americana da EPA, no que diz respeito à estrutura conceitual da avaliação de risco, quanto à forma de avaliação da exposição por meio dos modelos matemáticos e também quanto aos níveis de preocupação em bases agudas e crônicas, conforme o caso (IBAMA, 2012).

Os simuladores para lixiviação de agrotóxicos em solos podem ser divididos em duas classes: os de transporte cromatográfico, que são baseados na equação convecção-dispersão e os de transporte preferencial, que dividem o solo em pelo menos dois domínios (microporos e macroporos) com taxas de fluxo diferentes.

Nos últimos anos vários simuladores foram desenvolvidos e os mais utilizados no Brasil e no mundo são: PEARL (VAN DEN BERG et al., 2016), PRIMET (VAN DEN

BRINK et al., 2005), PRIMET-Ethiopia (WIPFLER et al., 2014), HAIR (KRUIJNE et al., 2014), NMI 3 (KRUIJNE et al., 2012), GEN (WIPFLER et al., 2015), PRZM-GW (BARIS et al., 2012), SCI-GROW (USEPA, 2015), LEACHM(HUTSON, 2003), MACRO (STENEMO & JARVIS, 2010), HYDRUS-2D (ŠIMŮNEK et al. 2012) e os modelos brasileiros ARAquá (SPADOTTO et al., 2010) e ACHA (SCORZA JÚNIOR et al., 2010).

Nos últimos anos vários simuladores foram desenvolvidos, dentre eles pode-se citar o PRIMET (VAN DEN BRINK et al., 2005) que foi desenvolvido nos Países Baixos pelo Alterra, para ser aplicado em países em desenvolvimento, visando estimar as concentrações de agrotóxicos nas águas superficiais e subterrâneas. O PRIMET é um simulador que necessita de poucos dados de entrada, simplificando a realidade e facilitando seu uso em países que não possuem uma série histórica de monitoramento climático e dados ambientais. Uma das evoluções do PRIMET foi o PRIMET-Ethiopia, que trabalha considerando as características desse país africano (WIPFLER et al., 2014).

Já o simulador holandês HAIR (KRUIJNE et al., 2014) foi desenvolvido com a finalidade de calcular indicadores de risco em águas subterrâneas relacionados ao uso agrícola de agrotóxicos em países europeus. Com esse simulador calcula-se tendências de risco agregado e indica-se a utilização sustentável dos agrotóxicos de acordo com o plano de ação nacional do país. Devido a essa característica detalhista, ele necessita de uma grande base de dados contendo informações detalhadas de solo, clima, profundidade do lençol freático e precipitação anual , dentre outras.

Outro simulador holandês chamado NMI 3 (KRUIJNE et al., 2012) trabalha com indicadores de deposição em águas superficiais e relaciona ao risco de contaminação hídrica, resultante do uso agrícola de agrotóxicos na Holanda. O indicador de risco é a razão entre a toxicidade e exposição. O modelo também considera o risco para as águas subterrâneas e para o ecossistema terrestre. O simulador calcula indicadores de emissão para a água resultante da deposição atmosférica, da deriva de pulverização em campo, da drenagem e da pulverização em estufas. Os resultados servem para fazer uma classificação ou para realizar comparações entre aplicações semelhantes e também para verificar padrões especiais de comportamento através de indicadores.

Visando verificar a contaminação causada por estufas de hortaliças, os holandeses desenvolveram o modelo GEN – Greenhouse Emission Model, que calcula a concentração de agrotóxicos em águas superficiais ligadas ou não ao solo e em águas subterrâneas

contaminadas através de lixiviação (WIPFLER et al., 2015) .

Atualmente o modelo mais estabelecido na Europa para avaliação da concentração de agrotóxicos nas águas subterrâneas por meio da lixiviação é o modelo PEARL (VAN DEN BERG et al., 2016). Ele estima as concentrações através de simulações do sistema solo-planta, utilizando a equação de convecção-dispersão para transporte dos agrotóxicos, partição por Freundlich e cinética de primeira ordem para degradação. Para simular o fluxo de água no solo, o modelo PEARL utiliza o modelo SWAP (VAN DAM et al., 2008), que descreve o fluxo do estado transitório da água no solo, absorção de água pelas raízes das plantas, evaporação da água da superfície do solo, transpiração da água pelas plantas, evapotranspiração total do sistema, drenagem lateral e fluxo de calor.

O simulador americano PRZM-GW (Pesticide Root Zone Model), desenvolvido pela USEPA, estima as concentrações de agrotóxicos no lençol freático. Ele serve como um ferramenta eficaz para efetuar avaliação de risco ambiental, provendo estimativas conservadoras das concentrações nas águas subterrâneas. O modelo é unidimensional e finito, atuando na zona das raízes das plantas (BARIS et al., 2012).

O modelo SCI-GROW foi desenvolvido pela agência de proteção ambiental americana – USEPA. Ele estima as concentrações de agrotóxicos através de regressão linear, baseado em dados empíricos. Ele possui um cenário de exposição padrão, utilizando solo predominantemente arenoso, lençol freático com 4,6 metros de profundidade, superestima a precipitação anual em aproximadamente 20% a fim de considerar eventos de irrigação. Ele é um modelo de fase 1, portanto conservador, devendo superestimar as concentrações ambientais (USEPA, 2015). O modelo SCI-GROW está sendo substituído pelo PWC, que realiza estimativa da concentração ambiental de agrotóxicos nas águas superficiais e subterrâneas.

Outro modelo utilizado é o MACRO, que é um modelo mecanístico, unidimensional e que simula o fluxo de água no solo e o transporte de substâncias (STENEMO & JARVIS, 2010). Para cálculo da degradação, o modelo utiliza cinética de primeira ordem. Já para cálculo da percolação de água ele divide o solo em microporos e macroporos. Nos microporos ele utiliza a equação de Richards e a equação de convecção-dispersão, já nos macroporos ele considera gravidade para o transporte de água e de substâncias.

O modelo HYDRUS-2D trata-se de um software utilizado na simulação do

movimento unidimensional de água, calor e solutos em um meio saturado ou não saturado. O simulador HYDRUS utiliza a equação de Richards para descrever o fluxo de água e a equação de convecção-dispersão para transporte de calor e solutos (ŠIMŮNEK et al., 2012).

No Brasil, a Embrapa Meio Ambiente desenvolveu o simulador ARAquá, que atua nas etapas iniciais da avaliação de risco ambiental (ARA) de agrotóxicos, sendo, portanto, conservador nas estimativas. Por essa característica, as estimativas são feitas de forma que somente combinações ambientalmente seguras de agrotóxico, clima e solo poderão ser dispensadas de cálculos mais refinados em etapas sucessivas da avaliação (SPADOTTO et al., 2010).

Na Embrapa Agropecuária Oeste, está sendo desenvolvido o simulador computacional ACHA (Avaliação da Contaminação Hídrica por Agrotóxico) para estimar as concentrações de agrotóxicos nas águas subterrâneas e superficiais (SCORZA JÚNIOR et al., 2010).

Diversos estudos foram feitos sobre estimativas de concentração ambiental de agrotóxicos nas águas subterrâneas utilizando simuladores computacionais. Nos Estados Unidos, ESTES et al., (2015), fizeram uma análise comparativa entre os dados reais do histórico de monitoramento das águas subterrâneas do National Ambient Water Quality Assessment (NAWQA) e dos resultados gerados pelos simuladores SCI-GROW e PRZM-GW. Verificou-se que ambos simuladores foram eficazes nas estimativas das concentrações ambientais para os 66 agrotóxicos testados. Os pesquisadores concluíram que o simulador SCI-GROW estimou corretamente as concentrações máximas observadas historicamente. Já o simulador PRZM-GW, superestimou essas concentrações quando o valor de matéria orgânica do solo era baixa.

Marín-Benito et al., (2014) compararam as estimativas de concentração ambiental de dois agrotóxicos no lençol freático com três simuladores computacionais diferentes (PEARL, MACRO e PRZM). O experimento foi realizado utilizando como cenário padrão a cultura de milho irrigado e solo argiloso na região de Toulouse, França. Os pesquisadores verificaram que o simulador PRZM não foi capaz de estimar com precisão o fluxo de água no solo. Já os simuladores PEARL e MACRO estimaram com maior precisão o percolamento de água através dos perfis do solo. Já em relação a estimativa da concentração dos herbicidas no perfil de solo de 1 metro, todos os simuladores

conseguiram estimar, com certa precisão, as concentrações encontradas em experimentos de campo. O simulador PRZM superestimou as concentrações para os dois herbicidas, já o PEARL foi o que mais se aproximou das concentrações medidas em experimento de campo.

Um estudo realizado por Malone et al. (2014) comparou dados de seis anos de experimento de campo com o simulador RZWQM, verificando as concentrações ambientais do agrotóxico atrazina nas águas subterrâneas em Noshua, Iowa, Estados Unidos. Nos anos de 1993 à 1995, a diferença das concentrações entre o experimento de campo e a simulação foi de  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ . Os resultados sugerem que o simulador RZWQM é uma ferramenta promissora para estudar a lixiviação de agrotóxicos em diferentes sistemas de plantio, considerando as taxas de aplicação ao longo de vários anos.

Lammoglia et al. (2016) verificaram as vantagens da utilização do modelo STICS, que simula o ciclo das culturas acoplado com o modelo MACRO, que estima a concentração de agrotóxicos nas águas subterrâneas. Ele mediram as concentrações de agrotóxicos com o modelo STICS-MACRO e apenas com o modelo MACRO. Observaram, como resultado, que a associação dos modelos STICS e MACRO apresentaram melhores resultados do que apenas o modelo MACRO, pois a inserção dados de desenvolvimento das culturas nas simulações, simulou de forma mais precisa o fluxo de água no sistema.

Experimentos de campo são importantes para se testar modelos para simular o destino de agrotóxicos. Scorza Júnior & Franco (2014) avaliaram o comportamento ambiental do fipronil e sulfentrazone em uma área com cana-de-açúcar em Dourados, MS, durante o período de 257 dias após aplicação. Utilizou-se o modelo PEARL para simular o destino desses dois agrotóxicos no campo. Amostras de solo para a quantificação dos resíduos dos agrotóxicos e do teor de água foram coletadas nas profundidades de 0-10, 10-30, 30-50, 50-70 e 70-100 cm. Verificaram que houve uma rápida dissipação de ambos os agrotóxicos na superfície do solo em 15 dias após aplicação e a lixiviação não foi além de 30 cm de profundidade. Para obtenção de simulações satisfatórias referente a dissipação e lixiviação de ambos agrotóxicos foi necessário realizar a calibração dos valores de meia-vida ou utilizar a dose inicial reduzida no modelo PEARL. Conclui-se que a rápida dissipação de agrotóxicos no campo pode ser um processo importante a ser considerado na avaliação do comportamento ambiental de agrotóxicos no Brasil.

## 1.6 - Referências Bibliográficas

- ALVES, S. R.; OLIVEIRA-SILVA, J. J. Avaliação de ambientes contaminados por agrotóxicos. **Peres F, Moreira JC, organizadores. É veneno ou é remédio?** Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, p. 137-56, 2003.
- BARBOSA, R. B. F.; GABAS, S. G.; LASTORIA G.; CAVAZZANA, G. H.; DE SOUZA, A. Determinação do potencial de lixiviação (índice LIX) de herbicidas empregados em culturas no município de São Gabriel do Oeste-MS. **Águas Subterrâneas**, 2010.
- BARIS, R.; BARRETT, M.; BOHATY, R. F. H; ECHEVERRIA, M.; KENNEDY I.; MALIS, G.; WOLF, J.; YOUNG, D. **Identification and Evaluation of Existing Models for Estimating Environmental Pesticide Transport to Groundwater.** Health Canada & USEPA: Ottawa e Washington, DC, 2012.
- BEAR, J. **Hydraulics of groundwater.** Mineola-NY: Dover Publications, INC. 2012. 563p.
- BENTO, C. P.; GOOSSENS, D.; REZAEI, M.; RIKSEN, M.; MOL, H. G.; RITSEMA, C. J.; GEISSEN, V. Glyphosate and AMPA distribution in wind-eroded sediment derived from loess soil. **Environmental Pollution**, 2016.
- BOYE, K.; JARVIS, N.; MOEYS, J.; GÖNCZI, M.; KREUGER, J. Pesticide runoff to Swedish surface waters and appropriate mitigation strategies: a review of the knowledge focusing on vegetated buffer strips. **Centre for Chemical Pesticides**, Swedish University of Agricultural Sciences. 2012.
- BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, experimentação, produção, embalagem e rotulagem, transporte, armazenamento, comercialização, além da propaganda comercial, utilização, importação e exportação, destino final dos resíduos e embalagens, registro, classificação, controle, inspeção e fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. **Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 12 de jul. de 1989. Disponível em <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L7802.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L7802.htm)>. Acesso em 02 de maio de 2016.
- BRAUN, A. S.; NIVELLI, A.; VIEIRA, B. H.; ESPINDOLA, E. L. G. Ecotoxicological effects of Vertimec® 18EC on plankton. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 7, n. 2, p. 23-29, 2012.
- BRUM, C. S.; FRANCO, A. A.; SCORZA JÚNIOR, R. P. Degradação do herbicida sulfentrazone em dois solos de Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, p. 558-564, 2013.

- CALHEIROS, D. F.; OLIVEIRA, M. D.; DOLORES, E. F. Poluição por pesticidas, nutrientes e material em suspensão nos rios formadores do Pantanal Mato-Grossense. **ADM - Artigo de Divulgação na Mídia**, Embrapa Pantanal, Corumbá-MS, n. 96, p. 1-4, 2006.
- CARVALHO, D. F.; SILVA, L. D. B. Escoamento superficial. **Hidrologia**. Rio de Janeiro: UFRRJ, 2006. p. 95-115.
- CASTRO, N. R. A. **Sorção, degradação e lixiviação do inseticida thiamethoxam em Latossolo e Argissolo**. 2005. 161 p. Tese (Doutorado em Entomologia) – Programa de Pós-graduação em Agronomia/Entomologia, Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2005.
- CCANCCAPA, A.; MASIÁ, A.; ANDREU, V.; PICÓ, Y. Spatio-temporal patterns of pesticide residues in the Turia and Júcar Rivers (Spain). **Science of The Total Environment**, v. 540, p. 200-210, 2016.
- CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira. Monitoramento agrícola – Safra 2015/16. **Safra 2015/16 – Décimo primeiro levantamento 2016**. Brasília-DF. v. 3, n. 11, p. 8-19, 2016. Disponível em <[www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16\\_08\\_09\\_12\\_08\\_19\\_boletim\\_graos\\_agosto\\_2016.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_08_09_12_08_19_boletim_graos_agosto_2016.pdf)>. Acesso em: 3 nov. 2016.
- COUPE R. H.; KALKHOFF S. J.; CAPEL P. D.; GREGOIRE C. Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. **Pest management science**, v. 68, n. 1, p. 16-30, 2012.
- DE OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. **OLIVEIRA JR., RS; CONSTANTIN, J.; INOUE, MH Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Ominipax, v. 20, 2011.
- DECHEN, S. C. F.; TELLES, T. S.; GUIMARÃES, M. F.; MARIA, I. C. Perdas e custos associados à erosão hídrica em função de taxas de cobertura do solo. **Bragantia**, v. 74, n. 2, p. 224-233, 2015.
- DORES, E. F. G. C.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; FREIRE, E. M. L. Pesticide levels in ground and surface waters of Primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. **Journal of chromatographic science**, v. 46, n. 7, p. 585-590, 2008.
- DUBUS, I. G.; HOLLIS, J. M.; BROWN, C. D. Pesticides in rainfall in Europe. **Environmental pollution**, v. 110, n. 2, p. 331-344, 2000.
- ESTES, T. L.; PAI, N.; WINCHELL, M. F. **Comparison of predicted pesticide concentrations in groundwater from SCI-GROW and PRZM-GW models**

- with historical monitoring data.** *Pest management science*, v. 72, n. 6, p. 1187-1201, 2015.
- FAY, E. F.; SILVA, C. Comportamento e destino de agrotóxicos no ambiente solo-água. **Agrotóxicos e ambiente.** Brasília, DF, v. 1, p. 108-143, 2004.
- FINIZIO, A.; CALLIERA, M.; VIGHI, M. Rating systems for pesticide risk classification on different ecosystems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 49, n. 3, p. 262-274, 2001.
- FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, E. L. R. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v. 7, n. 2, p. 111-24, 2004.
- FRANCESCHI M.; FELITO R. A.; YAMASHITA O. M.; LORENZON J.; DE CARVALHO M. A. C. LIXIVIAÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D + PICLORAM EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico. **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer.** Goiânia-GO, v.11 n.22; p. 2160, 2015
- FUTCH, S. H.; SINGH, M. Herbicide mobility using soil leaching columns. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.** New York-NY, v. 62, p. 520-529, 1999.
- GIORI, F. G.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. The role of sugarcane residues in the sorption and leaching of herbicides in two tropical soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 4, p. 1-9, 2014.
- GUSTAFSON, D.; HOLDEN, L.R. Nonlinear pesticide dissipation in soil: a new model based on spatial variability. **Environmental Science and Technology**, v.24, p.1032-1038, 1990.
- HARNPICHARNCHAIL, K.; CHAIEAR, N.; CHARERNTANYARAK, L. Residues of organophosphate pesticides used in vegetable cultivation in ambient air, surface water and soil in Bueng Niam Subdistrict, Khon Kaen, Thailand. **The Southeast Asian Journal of Tropical Medicine and Public Health**, v. 44, p. 1088-1097, 2013.
- HOUBRAKEN, M.; BERG, F. V. D.; ELLIS, C. M. B.; DEKEYSER, D.; NUYTENS, D.; SCHAMPHELEIREA, M.; SPANOGHE, P. Volatilisation of pesticides under field conditions: inverse modelling and pesticide fate models. **Pest Management Science**, 2015.
- HUTSON, J. L. **Leaching estimation and chemistry model, LEACHM: Model Description and User's Guide.** Flinders University of South Australia, School of Chemistry, Physics, and Earth Sciences: Adelaide, SA, 2003, 142 pp.



- IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Avaliação de risco ambiental de agrotóxicos no Ibama**. DIQUA/CGASQ, Brasília, IBAMA, 2012a. Disponível em: <[http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade\\_Ambiental/avaliacao\\_risco\\_ambiental\\_agrotoxicos\\_ibama\\_2012.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/avaliacao_risco_ambiental_agrotoxicos_ibama_2012.pdf)>. Acesso em: 30 ago. 2016.
- IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatórios de Comercialização de Agrotóxicos - Boletim Anual de Produção, Importação, Exportação e Vendas de Agrotóxicos no Brasil**. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3>>. Acesso em: 30 ago. 2016.
- IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Seminário "**Diálogos Setoriais sobre o Controle e Regulação de Agrotóxicos e Biocidas**". Novembro-2014.
- KAH, M.; BROWN, C. D. Adsorption of ionisable pesticides in soils. In: **Reviews of environmental contamination and toxicology**. New York-NY. Springer:, p. 149-217, 2006.
- KNAUER, K. Pesticides in surface waters: a comparison with regulatory acceptable concentrations (RACs) determined in the authorization process and consideration for regulation. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, n. 1, p. 1, 2016.
- KRUIJNE, R.; VAN DER LINDEN, A. M. A.; DENEER J. W.; GROENWOLD J. G.; WIPFLER, E. L. **Dutch environmental risk indicator for plant protection products**. Alterra Wageningen UR, 2012.
- KRUIJNE, R.; VLAMING, J.; DENEER J.; NOUSIAINEN R.; RÄSÄNEN, K. **HAIR2014 Software Manual**. Alterra Wageningen UR, 2014.
- LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. A.; WANTZEN, M.; SILVA, C. J.; ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern Pantanal basin, Brazil. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 5, p. 1636-1648, 2002.
- LAMMOGLIA, S.; MOEYS J.; BARRIUSO E.; LARSBO M.; MARÍN-BENITO J.; JUSTES E.; ALLETTO L.; UBERTOSI M.; NICOLARDOT B.; MUNIER-JOLAIN N.; MAMY L. Sequential use of the STICS crop model and of the MACRO pesticide fate model to simulate pesticides leaching in cropping systems. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-15, 2016.
- LAVORENTI, A.; ROCHA, A. A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L.; PINTO, O. B. Comportamento do diclosulam em amostras de um

Latossolo Vermelho distroférrico sob plantio direto e convencional. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 27, n. 2, p. 183-190, 2003.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil – um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: ANA e RBJA, 2011. 190 p. Disponível em <<http://aspta.org.br/wp-content/uploads/2011/09/Agrotoxicos-no-Brasil-mobile.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2016.

LOURENCETTI, C.; MARCHI, M. R. R.; RIBEIRO, M. L. Influence of sugar cane vinasse on the sorption and degradation of herbicides in soil under controlled conditions. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 47, n. 10, p. 949-958, 2012.

MAILLARD, E.; PAYRAUDEAU, S.; FAIVRE, E.; GRÉGOIRE, C.; GANGLOFF, S.; IMFELD, G. Removal of pesticide mixtures in a stormwater wetland collecting runoff from a vineyard catchment. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 11, p. 2317-2324, 2011.

MALONE, R. W.; NOLAN, B. T.; MA, L.; KANWAR, R. S.; PEDERSON, C.; HEILMAN, P. Effects of tillage and application rate on atrazine transport to subsurface drainage: evaluation of RZWQM using a six-year field study. **Agricultural Water Management**, v. 132, p. 10-22, 2014.

MARÍN-BENITO, J. M.; POT V.; ALLETTO, L.; MAMY, L.; BEDOS, C.; BARRIUSO, E.; BENOIT, P. Comparison of three pesticide fate models with respect to the leaching of two herbicides under field conditions in an irrigated maize cropping system. **Science of The Total Environment**, v. 499, p. 533-545, 2014.

MARQUES, N. M.; COTRIM, B. M.; PERES, M. A. F. Avaliação do impacto da agricultura em área de proteção ambiental pertencente a Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, SP. **Química Nova**, v. 30, p. 1171-1178, 2007.

MELDAU, D. C. Portal Info Escola. **Agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/ecologia/agrotoxicos/>>. Acesso em: 10 de maio de 2016.

MENDES, K. F.; INOUE, M. H.; GOULART, M. O.; PIMPINATO, R. F.; TORNISIELO, V. L. Leaching of a Mixture of Hexazinone, Sulfometuron-Methyl, and Diuron Applied to Soils of Contrasting Textures. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 8, p. 1-9, 2016.

MOREIRA, J. C.; PERES, F.; SIMÕES, A. C.; PIGNATI, W. A.; DORES, E. C.; VIEIRA, S. N.; STRÜSSMANN C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 17, n. 6, p. 1557-1568, 2012.

- MOSCHET, C.; WITTMER, I.; SIMOVIC, J.; JUNGHANS, M.; PIAZZOLI, A.; SINGER, H.; HOLLENDER, J. How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. **Environmental science & technology**, v. 48, n. 10, p. 5423-5432, 2014.
- NORGAARD, T.; MOLDRUP, P.; FERRÉ, T.; OLSEN, P.; ROSENBOM, A. E.; JONGE, L. W. Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from an agricultural field over a twelve-year period. **Vadose Zone Journal**, v. 13, n. 10, 2014.
- OLIVEIRA JR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. **Química e Mineralogia do Solo: Parte II-Aplicações. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 2, p. 187-248, 2009.
- OLIVEIRA, V. S. **Dinâmica do Fomesafen no solo e impacto de Tiametoxam e Fomesafen sobre três espécies de macrófitas**. 2011. 102p. Tese (doutorado em Recursos Ambientais e uso da Terra) –Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2011.
- ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE - OPAS. **Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos**. Brasília: Ministério da Saúde, Organização Pan-americana da Saúde/OMS, 1997, 72p. Disponível em <<http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/livro2.pdf>>. Acesso em: 31 ago. 2016.
- PAPADAKIS, E. N.; VRYZAS, Z.; KOTOPOULOU, A.; KINTZIKOGLU, K.; MAKRI, K. C.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. A pesticide monitoring survey in rivers and lakes of northern Greece and its human and ecotoxicological risk assessment. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 116, p. 1-9, 2015.
- PASSOS, A. B. R. J.; FREITAS, M. A. M.; GONÇALVES, V. A.; SILVA, G. S.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; LIMA, C. F.; SILVA, D. V. Leaching of sulfentrazone in soils of reforestation in Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 74, n. 2, p. 1211-1215, 2015.
- PEDLOWSKI, M. A.; CANELA, M. C.; TERRA, M. A. C.; FARIA, R. M. R. Modes of pesticides utilization by Brazilian smallholders and their implications for human health and the environment. **Crop Protection**, v. 31, n. 1, p. 113-118, 2012.
- PEREIRA-JUNIOR, E. V.; GIORI, F. G.; NASCIMENTO, A. L.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. Effects of soil attributes and straw accumulation on the sorption of hexazinone and tebuthiuron in tropical soils cultivated with sugarcane. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 50, n. 4, p. 238-246, 2015.

- POSSAVATZ, J.; ZEILHOFER, P.; PINTO, A. A.; TIVES, A. L.; DORES, E. F. G. C. Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso, Brasil/Pesticide residue in bottom sediment in the Cuiabá River watershed, Mato Grosso, Brazil. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, n. 1, p. 83, 2014.
- REBELO, R. M. **DESENVOLVIMENTO DE UMA PLATAFORMA DE DADOS PARA AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL A AGROTÓXICOS NO BRASIL USANDO O PESTICIDE ROOT ZONE MODEL (PRZM)** 2013. 108p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.
- REBELO, R. M.; CALDAS, E. D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. **Quimica Nova**, v. 37, n. 7, p. 1199-1208, 2014.
- REGULATION, E. U. No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC. **EU, Brussels**, 2009.
- SCHMIDT, T. D.; SALTON, J. C.; SCORZA JÚNIOR, R. P. Sorção e dessorção de tiametoxam e atrazina em solo sob diferentes sistemas de manejo. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 19, n. 6, p. 613-618, 2015.
- SCHNEIDER, M.; ENDO, S.; GOSS, K. U. Volatilization of pesticides from the bare soil surface: Evaluation of the humidity effect. **Journal of environmental quality**, v. 42, n. 3, p. 844-851, 2013.
- SCHREIBER, F. **Volatilization of clomazone and occurrence of steroid hormones and pesticides in drinking water and showers of rice production regions of southern Brazil**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS, 2012.
- SCORZA JÚNIOR, R. P.; FRANCO, A. A. Environmental behavior of sulfentrazone and fipronil in a Brazilian clayey latosol: field experiment and simulation. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 38, n. 5, p. 415-423, Dourados-MS, 2014.
- SCORZA JÚNIOR, R. P.; NÉVOLA, F. A.; AYELO, V. S. **ACHA: avaliação da contaminação hídrica por agrotóxico**. Dourados-MS: Embrapa Agropecuária Oeste, 2010. 33p. (Boletim 58).
- SCORZA JÚNIOR, R. P.; SILVA, J. P. **Avaliação do Potencial de Contaminação dos Recursos Hídricos por Pesticidas na Bacia do Rio Dourados, MS**. Dourados-MS: Embrapa Agropecuária Oeste, 2006. 62 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 36).

- ŠIMŮNEK, J.; VAN GENUCHTEN, M. Th.; ŠEJNA, M. The HYDRUS software package for simulating two-and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. **Technical manual, version 2.0**, p. 260, Riverside, CA, 2012.
- SINGH, A.; SRIVASTAVA, A.; SRIVASTAVA, P. C. Sorption–desorption of fipronil in some soils, as influenced by ionic strength, pH and temperature. **Pest management science**, 2015.
- SPADOTTO, C. A. **Avaliação de riscos ambientais de agrotóxicos em condições brasileiras**. Jaguariúna-SP: Embrapa Meio Ambiente, 2006. 22p. (Documentos 58).
- SPADOTTO, C. A.; MORAES, D. A. C.; BALLARIN, A. W.; LAPERUTA FILHO, J.; COLENCI, R. A. **ARAQUÁ: software para avaliação de risco ambiental de agrotóxico**. Campinas-SP: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010. 18 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 7).
- SPADOTTO, C. A.; SCORZA JUNIOR, R. P.; DORES, E. D. C.; GEBLER, L.; MORAES, D. D. C. **Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos**. Campinas-SP: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010. 49p. (Documentos 78).
- STENEMO, F.; JARVIS, N. **Users guide to MACRO 5.2: a model of water flow and solute transport in macroporous soil: technical description**. Department of Soil an Environment, Swedish University of Agricultural Sciences. Estocolmo, Suécia, 2010.
- STRACHAN, S. D.; CASINI, M. S.; HELDRETH, K. M.; SCOCAS, J. A.; NISSEN, S. J.; BUKUN, B.; LINDENMAYER, R. B.; SHANER, D. L.; WESTRA, P.; BRUNK, G. Vapor movement of synthetic auxin herbicides: Aminocyclopyrachlor, Aminocyclopyrachlor-Methyl Ester, Dicamba, and Aminopyralid. **Weed Science**, Ithaca, v. 58, n. 2, p. 103-108, 2010.
- SÜSSE, H.; MÜLLER, H. Application of micellar electrokinetic capillary chromatography to the analysis of pesticides. **Fresenius' journal of analytical chemistry**, v. 352, n. 5, p. 470-473, 1995.
- TERRA, F. H. B; PELAEZ, V. **A história da indústria de agrotóxicos no Brasil: das primeiras fábricas na década de 1940 aos anos 2000**. Curitiba, 2008. Disponível em <http://www.sober.org.br/palestra/9/755>. Acesso em: 15 de maio de 2016.
- TÖRNQUIST, M.; KREUGER, J.; ADIELSSON, S. Occurrence of Pesticides in Swedish water resources against a background of national risk-reduction

programmes-results from 20 years of monitoring. **XIII Symposium Pesticide Chemistry - Environmental Fate and Human Health**. p. 770-777, 2007.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Guidelines for Ecological Risk Assessment**. Washington, DC, 1998. Disponível em: <[https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-11/documents/eco\\_risk\\_assessment1998.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-11/documents/eco_risk_assessment1998.pdf)>. Acesso em: 30 ago. 2016.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **SCI-GROW Description**. Washington, DC, 2015. Disponível em: <<https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/sci-grow-description>>. Acesso em: 04 set. 2016.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Summary of the Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act**. Washington, DC, 2016. Disponível em: <<https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-federal-insecticide-fungicide-and-rodenticide-act>>. Acesso em: 30 ago. 2016.

VAN DAM, J. C.; GROENENDIJK, P.; HENDRIKS, R.F.A.; KROES, J.G. Advances of Modeling Water Flow in Variably Saturated Soils with SWAP. **Vadose Zone Journal**, v. 7, p. 640–653, 2008.

VAN DEN BERG, F.; TIKTAK, A.; BOESTEN, J. J. T. I.; VAN DER LINDEN, A. M. A. **PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems**. Statutory Research Tasks Unit for Nature & the Environment, 2016.

VAN DEN BRINK, P. J.; VAN DEN BOSCH, H.; VLAMING, J.; TER HORST, M. M. S.; BELTMAN, W. H. J. PRIMET: a decision support system for assessing pesticide risks in the Tropics to man, environment and trade. In: **Abstract book; SETAC Europe 15th Annual Meeting**. 2005. p. 252.

VAN STEMPVOORT, D. R.; SPOELSTRA, J.; SENGER, N. D.; BROWN, S. J.; POST, R.; STRUGER, J. Glyphosate residues in rural groundwater, Nottawasaga River Watershed, Ontario, Canada. **Pest management science**, 2016.

WHITFORD, F.; FUHREMANN, T.; RAO, K. S.; ARCE, G.; KLAUNING, J. E.; BLESSING, A. Pesticide toxicology: evaluating safety and risk. In: **Pesticide toxicology: evaluating safety and risk**. Purdue University, 2003.

WIPFLER, E. L.; ADRIAANSE, P. I.; TER HORST M. M. S.; VLAMING J.; VAN DEN BRINK, P. J.; PEETERS, F. M.; DENEER, J. W.; BOESTEN J. J. T. I.; GROENWOLD, J. G. **PRIMET\_registration\_Ethiopia\_1. 1, technical description and manual: a decision support system for assessing pesticide risks in the tropics to man, environment and trade, for pesticide registration in Europe**. Alterra Wageningen UR, 2014.

WIPFLER, E. L.; VINK, C.; TER HORST M. M. S.; DE JONG A. **Greenhouse Emission Model, exposure assessment tool for Plant Protection Products used in greenhouse crops.** Alterra Wageningen UR, 2015.

## CAPÍTULO 2 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO SIMULADOR COMPUTACIONAL PEARL PARA DEFINIÇÃO DE CENÁRIOS DE EXPOSIÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA EM MATO GROSSO DO SUL.

Fábio Augusto de Souza Seabra<sup>1</sup>; Fabio Henrique Canesin Sivieri<sup>2</sup>; Éder Comunello<sup>3</sup> e

Rômulo Penna Scorza Júnior<sup>4</sup>

**RESUMO:** O uso de modelos matemáticos para gerar estimativas da concentração ambiental de agrotóxicos em águas subterrâneas é uma importante etapa no processo de avaliação do risco ambiental. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da variabilidade do tamanho da série histórica dos dados climáticos, variabilidade dos tipos de solos, influência da presença ou ausência de culturas, características físico-químicas dos agrotóxicos, profundidade do lençol freático e data de aplicação dos agrotóxicos nos valores de percentil 80 das estimativas das concentrações ambientais em possíveis cenários de exposição para águas subterrâneas no estado de Mato Grosso do Sul. Verificou-se qual a característica do cenário que mais influencia no valor do percentil 80 para a concentração média anual de agrotóxicos (CMA) nas águas subterrâneas. Avaliou-se também o balanço hídrico anual, a recarga anual de água a 5 metros de profundidade e as estimativas da CMA de agrotóxicos no lençol freático no perfil de 3m e 5m. Observou-se que as estimativas das concentrações médias anuais são influenciadas principalmente pela variabilidade dos tipos de solo e das características físico-químicas dos agrotóxicos. Outros fatores também influenciam na lixiviação dos agrotóxicos, como profundidade do lençol freático, data de aplicação dos agrotóxicos, tamanho da série histórica de dados climáticos e presença ou ausência de culturas. Porém, em proporções menores em relação ao tipo de solo e tipo de agrotóxico utilizado. Deve-se detalhar ao máximo as informações relativas ao tipo de solo e características físico-químicas dos agrotóxicos na construção de cenários de exposição de “pior caso” para avaliação do risco ambiental de agrotóxicos das águas subterrâneas no estado de Mato Grosso do Sul, devido a sensibilidade do simulador PEARL para essas variáveis.

**PALAVRAS-CHAVE:** cenários de exposição, vulnerabilidade, PEARL

**ABSTRACT:** The use of mathematical models to generate estimates of the environmental concentration of pesticides in groundwater is an important step in the environmental risk assessment process. The objective of this work is to evaluate the effect of the variability of the size of the historical series of climatic data, variability of soil types, influence of the presence or absence of crops, physicochemical characteristics of the pesticides, depth of the water table and date of application of pesticides in possible exposure scenarios for groundwater in the state of Mato Grosso do Sul. It was verified the characteristic of the

- 
- 1 Mestrando no programa de pós-graduação em Recursos Naturais. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Dourados-MS, fassseabra@gmail.com
  - 2 Mestrando no programa de pós-graduação em Recursos Naturais. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Dourados-MS, fabiohenriquecs@gmail.com
  - 3 Pesquisador da Embrapa Agropecuária Oeste, Dourados-MS, eder.comunello@embrapa.br
  - 4 Professor do Curso de pós-graduação em Recursos Naturais e pesquisador da Embrapa Agropecuária Oeste, Dourados-MS, romulo.scorza@embrapa.br



exposure scenario that most influences the value of the 80th percentile for the average annual concentration of pesticides (CMA) in groundwater. It was also evaluated the annual water balance, the annual water recharge at 5 meters depth and the CMA estimates of pesticides in the water table in the profile of 3m and 5m. It was observed that the estimates of the annual average concentrations are influenced mainly by the variability of the soil types and the physical-chemical characteristics of the pesticides. Other factors also influence the leaching of pesticides, such as the depth of the water table, the date of application of pesticides, the size of the historical series of climatic data and the presence or absence of crops. However, in smaller proportions in relation to the type of soil and type of pesticide used. It is recommended to detail as much as possible the information on soil type and physicochemical characteristics of pesticides in the construction of "worst case" exposure scenarios for the environmental risk assessment of groundwater pesticides in the state of Mato Grosso do Sul, due to the sensitivity of the PEARL simulator for these variables.

## 2.1 INTRODUÇÃO

A avaliação da exposição dos compartimentos ambientais a agrotóxicos como, por exemplo, a água subterrânea é uma importante etapa do processo de Avaliação do Risco Ambiental (ARA) de agrotóxicos. Para tal, modelos matemáticos implementados em simuladores computacionais (YOUNG & FRY, 2014; VAN DEN BERG et al., 2016) são utilizados para gerar as estimativas das concentrações ambientais, por meio de cenários de exposição de “pior caso”.

Os cenários de exposição de “pior caso” correspondem a uma combinação representativa de clima, solo, cultura e práticas agrônômicas, a serem usados nos modelos para estimativas das concentrações dos agrotóxicos. Esses cenários representam as situações mais vulneráveis do compartimento ambiental à contaminação ambiental por agrotóxicos. Assim, em termos práticos, as decisões tomadas (por exemplo, o registro de um novo agrotóxico), com base em simulações com os cenários de exposição de “pior caso” têm por objetivo garantir que valores de concentrações ambientais acima de limites inaceitáveis não ocorram, acima de uma certa frequência, nas áreas definidas para o uso do agrotóxico.

É desejável que cenários de exposição de “pior caso” sejam selecionados considerando-se uma abordagem probabilística (BACH et al., 2016). Nessa abordagem, considera-se que em um cenário de exposição de “pior caso” um limite de concentração

aceitável em um determinado compartimento ambiental pode ser excedido em uma determinada probabilidade no tempo e no espaço. Por exemplo, a Comunidade Europeia adota, para água subterrânea, que as concentrações limites aceitáveis podem ser excedidas em 20% do tempo (séries temporais de dados climáticos com 30 ou mais anos) e do espaço ou localidades (VANDERBORGHT et al., 2011).

Na abordagem probabilística para seleção dos cenários de exposição de “pior caso” há necessidade de gerar estimativas das concentrações ambientais, por meio dos simuladores, onde os dados de entrada devem variar no espaço e no tempo. Além de considerar essa variabilidade, é importante conhecer a sensibilidade do simulador aos dados de entrada, permitindo assim avaliar a influência de cada dado de entrada nas estimativas das concentrações ambientais, com objetivo de simplificar e reduzir o número de cenários a serem avaliados e, conseqüentemente, o número de simulações. Por meio da análise de sensibilidade de um simulador aos dados de entrada é possível avaliar a possibilidade de simplificação deste, eliminando a descrição de processos ou até mesmo considerando alguns dados de entrada como valores constantes (DUBUS et al., 2003).

No Brasil, a ARA de agrotóxicos ainda está em fase de implementação pelas autoridades brasileiras. No entanto, esta implementação necessitará da seleção dos cenários de exposição de “pior caso” para água subterrânea, onde a influência da variabilidade do clima, tipos de solos, agrotóxicos, culturas, profundidade do lençol freático e datas de aplicação dos agrotóxicos nas estimativas das concentrações ambientais devem ser conhecidas. Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar a sensibilidade do simulador PEARL (VAN DEN BERG et al., 2016) aos dados de entrada relativos ao tamanho da série de dados climáticos, tipos de solos, características e datas de aplicação dos agrotóxicos, presença de culturas e profundidade do lençol freático, com relação às estimativas das concentrações ambientais e utilizando cenários de Mato Grosso do Sul.

## **2.2 MATERIAL E MÉTODOS**

As simulações da lixiviação dos agrotóxicos nos diferentes cenários foram realizadas utilizando-se o modelo unidimensional PEARL (VAN DEN BERG et al., 2016), que utiliza a equação de convecção-dispersão para transporte dos agrotóxicos, partição

entre fase sólida e líquida pelo modelo de Freundlich e cinética de primeira ordem para degradação. Para simular o fluxo de água no solo, utiliza o modelo SWAP (VAN DAM et al., 2008), que considera a equação de Darcy. A combinação da equação de Darcy com a de continuidade resulta na conhecida equação de Richards, dada por:

$$C(h) \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ K(h) \left( \frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - R_{u,L} \quad (01)$$

$C(h)$  = capacidade hídrica específica do solo ( $m^{-1}$ );

$h$  = potencial da água no solo (m);

$t$  = tempo (dia);

$z$  = profundidade (m);

$K(h)$  = condutividade hidráulica em meio não saturado ( $m \text{ dia}^{-1}$ );

$R_{u,L}$  = taxa de absorção de água pelas plantas ( $m^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ).

A relação entre a umidade do solo e o seu potencial (curva de retenção) é descrita através do modelo de Van Genuchten (1980), dado por:

$$\theta(h) = \theta_{res} + \frac{\theta_{sat} - \theta_{res}}{(1 + |\alpha h|^n)^{1-1/n}} \quad (02)$$

$\theta$  = umidade volumétrica da água no solo ( $m^3 \text{ m}^{-3}$ );

$\theta_{res}$  = umidade volumétrica residual da água no solo ( $m^3 \text{ m}^{-3}$ );

$\theta_{sat}$  = umidade volumétrica saturada da água no solo ( $m^3 \text{ m}^{-3}$ );

$\alpha$  ( $m^{-1}$ ) e  $n$  (-) = parâmetros do modelo.

A relação entre condutividade hidráulica em meio não saturado e o potencial da água no solo é descrita através do modelo de Mualem (1976), dado por:

$$K(h) = K_s \frac{\left[ (1 + |\alpha h|^n)^{1-1/n} - |\alpha h|^{n-1} \right]^2}{(1 + |\alpha h|^n)^{(1-1/n)(\lambda+2)}} \quad (03)$$

$K_s$  = condutividade hidráulica em meio saturado ( $m \text{ dia}^{-1}$ );

$\lambda$  = parâmetro do modelo (-).

A concentração total de um agrotóxico no solo é definida pela soma da concentração na fase sólida, líquida e gasosa, dada por:

$$C = \varepsilon_g \cdot c_g + \theta \cdot c_L + \rho_b \cdot X \quad (04)$$

- $C$  = concentração de agrotóxico no solo ( $\text{kg m}^{-3}$ );  
 $\varepsilon_g$  = fração do volume na fase gasosa ( $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ );  
 $c_g$  = concentração do agrotóxico na fase gasosa ( $\text{kg m}^{-3}$ );  
 $c_L$  = concentração do agrotóxico na fase líquida ( $\text{kg m}^{-3}$ );  
 $\rho_b$  = densidade do solo ( $\text{kg m}^{-3}$ );  
 $X$  = concentração do agrotóxico na fase sólida ( $\text{kg kg}^{-1}$ ).

A sorção do agrotóxico na fase sólida do solo é descrita utilizando a isoterma de Freundlich, dada por:

$$X = K_F \cdot c_{L,r} \left( \frac{c_L}{c_{L,r}} \right)^N \quad (05)$$

- $K_F$  = coeficiente de Freundlich ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ );  
 $c_{L,r}$  = concentração de referência na fase líquida ( $\text{kg m}^{-3}$ );  
 $N$  = expoente de Freundlich (-).

A relação entre o coeficiente de partição do agrotóxico na matéria orgânica e no carbono orgânico é dada por:

$$K_{OM} = K_{OC} \cdot 0,58 \quad (06)$$

$K_{OM}$  = coeficiente de partição do agrotóxico entre a matéria orgânica e a solução do solo ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ );

$K_{OC}$  = coeficiente de partição do agrotóxico entre o carbono orgânico e a solução do solo ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ).

O transporte do agrotóxico na fase líquida no solo é descrito por uma equação de convecção, dispersão e difusão, dada por:

$$J_L = q_L \cdot c_L - D_{dis,L} \cdot \frac{\partial c_L}{\partial z} - D_{dif,L} \cdot \frac{\partial c_L}{\partial z} \quad (07)$$

$J_L$  = fluxo do agrotóxico na fase líquida ( $\text{kg m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ );

$q_L$  = densidade do fluxo da água ( $\text{m dia}^{-1}$ );

$D_{\text{dis,L}}$  = coeficiente de dispersão do agrotóxico na fase líquida ( $\text{m}^2 \text{ dia}^{-1}$ );

$D_{\text{dif,L}}$  = coeficiente de difusão do agrotóxico na fase líquida ( $\text{m}^2 \text{ dia}^{-1}$ ).

O transporte do agrotóxico na fase gasosa no solo é descrito pela lei de Fick, dado por:

$$J_g = -D_{\text{dif,g}} \cdot \frac{\partial c_g}{\partial z} \quad (08)$$

$J_g$  = fluxo do agrotóxico na fase gasosa ( $\text{kg m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ );

$D_{\text{dif,g}}$  = coeficiente de difusão do agrotóxico na fase gasosa ( $\text{m}^2 \text{ dia}^{-1}$ ).

A equação de balanço de massa do agrotóxico no solo é dada por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_L}{\partial z} - \frac{\partial J_g}{\partial z} - R_{t,p} - R_{u,p} \quad (09)$$

$R_{t,p}$  = taxa de transformação do agrotóxico ( $\text{kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ );

$R_{u,p}$  = taxa de absorção do agrotóxico pelas plantas ( $\text{kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ ).

Foram construídos 12 cenários de exposição (Tabela 2) no estado de Mato Grosso do Sul para verificar qual a característica do cenário que mais influencia no valor do percentil 80 (C80) para a concentração média anual de agrotóxicos (CMA) nas águas subterrâneas. Verificou-se também o balanço hídrico anual, a quantidade de água estimada que atingiu o lençol freático e as CMA de agrotóxicos a 5 m de profundidade para um intervalo de 30 anos (1985 a 2014). Variou-se as seguintes características para a construção dos cenários: tipo de solo, presença das culturas de soja e milho ou ausência delas, características físico-químicas dos agrotóxicos, profundidade do lençol freático, tamanho da série histórica de dados climáticos e data de aplicação dos agrotóxicos. Os tipos de solo foram: Latossolo Vermelho distroférico típico de textura argilosa (LVdf), Latossolo Vermelho distrófico típico de textura média (LVd) e Argissolo Vermelho (PV). Além dos três tipos de solo, considerou-se a presença ou não de culturas (sucessão soja e milho), comumente cultivadas em Mato Grosso do Sul. Considerou-se quatro tipos de agrotóxicos (A, B, C e D) variando a meia-vida (DT50) e a sorção (Koc). Já as profundidades do lençol

freático foram definidas em 3 e 5 metros. Para análise da variabilidade do tamanho da série de dados climáticos foram definidos três tipos, sendo 35,5 anos, 30,5 anos e 25,5 anos. Os dados meteorológicos foram obtidos na Estação Meteorológica da Embrapa Agropecuária Oeste, Dourados, MS. Foram consideradas seis aplicações anuais de agrotóxicos na dose de  $1 \text{ kg ha}^{-1}$  nas culturas de soja e milho (três aplicações para cada cultura), nas datas 01/11, 01/12 e 01/01 para a cultura de soja e 10/02, 25/02 e 01/03 para a cultura de milho. A análise da variabilidade nas datas de aplicação consistiu em antecipar em 15 dias e atrasar em 15 dias as aplicações.

Para parametrização do simulador PEARL foi considerado nas simulações a presença das culturas de soja e milho, sendo cultivadas em sucessão, conforme prática comum no estado de Mato Grosso do Sul. Definiu-se como plantio de soja a data de 01/10 e colheita em 26/01 e, o plantio do milho em 01/02 e colheita em 20/06. Os dados de índice de área foliar (IAF), coeficiente de cultura (Kc), profundidade da raiz e altura da planta, para as culturas de soja e milho, são mostradas na Tabela 3. O solo foi dividido em oito horizontes, com espessuras de 0-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-100, 100-150, 150-200 e 200-500 cm. No primeiro e no último horizonte foram definidos 20 compartimentos numéricos e para os demais apenas 10 compartimentos. O valor da dispersividade foi de 5 cm, com exceção do último compartimento, onde considerou-se 10 cm. Os atributos físico-hídricas, bem como os parâmetros do modelo de van Genuchten, as curvas de retenção de água e condutividade hidráulica para os solos considerados são mostradas nas Tabelas 4 e 5, conforme descrito em Scorza Júnior & Silva (2007). Os agrotóxicos utilizados nas simulações apresentaram características distintas de meia-vida e sorção, sendo a substância A com  $DT50 = 60$  dias e  $Koc = 103 \text{ L kg}^{-1}$ , a substância B com  $DT50 = 20$  dias e  $Koc = 17 \text{ L kg}^{-1}$ , a substância C com  $DT50 = 100$  dias e  $Koc = 51 \text{ L kg}^{-1}$  e a substância D com  $DT50 = 20$  dias e  $Koc = 60 \text{ L kg}^{-1}$ . Foi obtido o percentil 80 da CMA nas profundidades de 3 e 5 metros. Utilizou-se uma série temporal de dados climáticos de 35,5 anos (01/06/1979 a 31/12/2014) da estação meteorológica da Embrapa Agropecuária Oeste, contendo dados diários de temperatura mínima do ar, temperatura máxima do ar, precipitação e evapotranspiração potencial de referência. Variou-se o tamanho da série histórica de dados climáticos para 30,5 anos (01/06/1984 a 31/12/2014) e 25,5 anos (01/06/1989 a 31/12/2014). Para estabilização do simulador PEARL foram desconsiderados os seis primeiros anos da série histórica em todas as simulações.

Tabela 2: Descrição das características dos cenários de exposição de água subterrânea em Mato Grosso do Sul, utilizados nas simulações da análise de sensibilidade do simulador PEARL.

Cenário	Solo*	Cultura	Agrotóxico**	Profundidade do lençol freático (m)	Série de dados climáticos (anos)	Data de aplicação dos agrotóxicos
1 – Cenário Padrão	LVdf	sucessão soja+milho	D	5	30,5	01/01, 10/02, 25/02, 01/03, 01/11 e 01/12
2	LVd	sucessão soja+milho	D	5	30,5	01/01, 10/02, 25/02, 01/03, 01/11 e 01/12
3	PV	sucessão soja+milho	D	5	30,5	01/01, 10/02, 25/02, 01/03, 01/11 e 01/12
4	LVdf	ausência	D	5	30,5	01/01, 10/02, 25/02, 01/03, 01/11 e 01/12
5	LVdf	sucessão soja+milho	A	5	30,5	01/01, 10/02, 25/02, 01/03, 01/11 e 01/12
6	LVdf	sucessão soja+milho	B	5	30,5	01/01, 10/02, 25/02, 01/03, 01/11 e 01/12
7	LVdf	sucessão soja+milho	C	5	30,5	01/01, 10/02, 25/02, 01/03, 01/11 e 01/12
8	LVdf	sucessão soja+milho	D	3	30,5	01/01, 10/02, 25/02, 01/03, 01/11 e 01/12
9	LVdf	sucessão soja+milho	D	5	35,5	01/01, 10/02, 25/02, 01/03, 01/11 e 01/12
10	LVdf	sucessão soja+milho	D	5	25,5	01/01, 10/02, 25/02, 01/03, 01/11 e 01/12
11	LVdf	sucessão soja+milho	D	5	30,5	26/01, 10/02, 23/02, 17/10, 16/11 e 17/12
12	LVdf	sucessão soja+milho	D	5	30,5	16/01, 25/02, 12/03, 25/03, 16/11 e 16/12

\* LVdf (Latossolo Vermelho Distrófico), LVd (Latossolo Vermelho Distrófico), PV (Argissolo Vermelho).

\*\* A (DT50 = 60 dias e Koc = 103 L kg<sup>-1</sup>), B (DT50 = 20 dias e Koc = 17 L kg<sup>-1</sup>), C (DT50 = 100 dias e Koc = 51 L kg<sup>-1</sup>), D (DT50 = 20 dias e Koc = 60 L kg<sup>-1</sup>).

Tabela 3: Dados de cultura de soja e milho – Coeficiente de cultura, profundidade da raiz, índice de área foliar e altura da planta em relação ao seu estágio de desenvolvimento (comunicação pessoal com o Dr. Danilton Luiz Flumignan).

Soja					Milho				
Estágio de desenvolvimento	Kc	Profundidade da Raiz (m)	Índice de área foliar (m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> )	Altura (m)	Estágio de desenvolvimento	Kc	Profundidade da Raiz (m)	Índice de área foliar (m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> )	Altura (m)
10%	0,40	0,16	0,30	0,1	10%	0,30	0,12	0,30	0,2
50%	1,15	0,45	3,50	0,5	50%	1,20	0,60	3,24	1,4
70%	1,13	0,60	5,00	0,9	70%	1,20	0,97	2,80	1,8
100%	0,50	0,60	0,50	1,0	100%	0,35	1,00	0,50	1,8

Tabela 4: Umidades volumétricas residuais ( $\theta_r$ ) e saturadas ( $\theta_s$ ), parâmetros do ajuste ao modelo de van Genuchten-Mualem ( $\alpha$ ,  $n$  e  $\lambda$ ), condutividade hidráulica em meio poroso saturada ( $K_s$ ), macro e microporosidade e volume total de poros (VTP) dos três solos utilizados nas simulações conforme trabalho de Scorza Júnior & Silva (2007).

Latossolo Vermelho Distroférrico – LVdf									
Prof. (cm)	$\theta_r$ ( $m^3 m^{-3}$ )	$\theta_s$ ( $m^3 m^{-3}$ ) <sup>(1)</sup>	$\alpha$ ( $cm^{-1}$ )	$n$ (-)	$\lambda$ (-)	$K_s$ ( $m dia^{-1}$ ) <sup>(2)</sup>	Macro (%)	Micro (%)	VTP (%)
0 – 10	0,2199±0,003 <sup>(3)</sup>	0,6140	0,0805±0,008	2,0	0,5	7,34	34,95	29,05	64,00
10 – 20	0,2336±0,003	0,5830	0,0635±0,005	1,8	0,5	3,64	28,45	32,30	60,75
20 – 40	0,2343±0,004	0,5880	0,0589±0,005	1,7	0,5	2,77	26,52	34,75	61,27
40 – 60	0,2433±0,005	0,5680	0,0445±0,005	1,7	0,5	2,27	21,53	37,65	59,18
60 – 100	0,2509±0,005	0,5670	0,0268±0,002	2,0	0,5	1,21	19,31	39,72	59,03
100 – 150	0,2646±0,005	0,5570	0,0246±0,002	1,8	0,5	2,03	16,50	41,53	58,03
150 – 200	0,2769±0,005	0,5640	0,0216±0,002	1,9	0,5	0,79	16,01	42,69	58,70
200 – 500	0,2769±0,005	0,5640	0,0216±0,002	1,9	0,5	0,79	16,01	42,69	58,70
Latossolo Vermelho Distrófico – LVd									
Prof. (cm)	$\theta_r$ ( $m^3 m^{-3}$ )	$\theta_s$ ( $m^3 m^{-3}$ ) <sup>(1)</sup>	$\alpha$ ( $cm^{-1}$ )	$n$ (-)	$\lambda$ (-)	$K_s$ ( $m dia^{-1}$ ) <sup>(2)</sup>	Macro (%)	Micro (%)	VTP (%)
0 – 10	0,1605±0,008	0,4205	0,0146±0,002	2,5	0,5	0,49	15,02	28,79	43,80
10 – 20	0,1728±0,008	0,3906	0,0120±0,001	2,9	0,5	0,80	12,66	28,04	40,69
20 – 40	0,1632±0,007	0,4071	0,0138±0,002	2,5	0,5	1,08	14,88	27,53	42,41
40 – 60	0,1533±0,006	0,4118	0,0149±0,001	2,5	0,5	2,95	16,01	26,89	42,90
60 – 100	0,1525±0,006	0,4244	0,0153±0,001	3,0	0,5	3,73	17,54	26,67	44,21
100 – 150	0,1493±0,007	0,3987	0,0131±0,001	2,8	0,5	4,19	13,57	27,96	41,53
150 – 200	0,1592±0,008	0,4007	0,0124±0,001	2,8	0,5	1,85	12,66	29,08	41,74
200 – 500	0,1592±0,008	0,4007	0,0124±0,001	2,8	0,5	1,85	12,66	29,08	41,74
Argissolo Vermelho Distrófico – PV									
Prof. (cm)	$\theta_r$ ( $m^3 m^{-3}$ )	$\theta_s$ ( $m^3 m^{-3}$ ) <sup>(1)</sup>	$\alpha$ ( $cm^{-1}$ )	$n$ (-)	$\lambda$ (-)	$K_s$ ( $m dia^{-1}$ ) <sup>(2)</sup>	Macro (%)	Micro (%)	VTP (%)
0 – 10	0,0592±0,004	0,3907	0,0302±0,002	2,5	0,5	3,75	26,50	14,21	40,70
10 – 20	0,0796±0,006	0,3802	0,0183±0,001	3,2	0,5	1,63	22,16	17,45	39,61
20 – 40	0,0937±0,005	0,3954	0,0186±0,001	3,2	0,5	0,80	23,20	18,00	41,19
40 – 60	0,0746±0,003	0,3918	0,0229±0,001	3,0	0,5	6,98	26,06	14,76	40,82
60 – 100	0,0731±0,003	0,4007	0,0239±0,001	3,0	0,5	5,77	27,06	14,69	41,74
100 – 150	0,0749±0,003	0,3926	0,0232±0,001	3,0	0,5	33,41	26,01	14,90	40,90
150 – 200	0,0814±0,004	0,3472	0,0186±0,001	3,0	0,5	17,00	19,49	16,68	36,17
200 – 500	0,0814±0,004	0,3472	0,0186±0,001	3,0	0,5	17,00	19,49	16,68	36,17

<sup>(1)</sup>Obtido pela equação:  $\theta_s = 0,96 \times VTP$ ;

<sup>(2)</sup>Obtido pela equação:  $K_s = K_{fs}/2$ , onde  $K_{fs}$  é a condutividade hidráulica em meio poroso saturada medida no campo com o permeâmetro do tipo Guelph;

<sup>(3)</sup>Erro-padrão da estimativa.



Tabela 5: Atributos químicos e físicos em perfis de 500 cm de profundidade dos tipos de solos LVdf, LVd e PV conforme trabalho de Scorza Júnior & Silva (2007).

<b>Latossolo Vermelho Distroférrico – LVdf</b>					
<b>Prof. (cm)</b>	<b>M.O. (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Areia (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Argila (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH (CaCl<sub>2</sub>)</b>	<b>ρ (g cm<sup>-3</sup>)</b>
<b>0 – 10</b>	33,4	245	630	4,8	1,020
<b>10 – 20</b>	29,6	229	663	4,4	1,114
<b>20 – 40</b>	22,7	212	697	4,5	1,136
<b>40 – 60</b>	16,9	195	713	4,6	1,113
<b>60 – 100</b>	11,3	195	713	4,6	1,104
<b>100 – 150</b>	6,2	195	713	4,5	1,152
<b>150 – 200</b>	7,6	179	713	4,4	1,140
<b>200 – 500</b>	7,6	179	713	4,4	1,140
<b>Latossolo Vermelho Distrófico – LVd</b>					
<b>Prof. (cm)</b>	<b>M.O. (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Areia (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Argila (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH (CaCl<sub>2</sub>)</b>	<b>ρ (g cm<sup>-3</sup>)</b>
<b>0 – 10</b>	17,5	743	213	4,9	1,419
<b>10 – 20</b>	16,5	743	230	4,9	1,509
<b>20 – 40</b>	13,8	726	230	4,3	1,486
<b>40 – 60</b>	11,0	710	247	4,2	1,461
<b>60 – 100</b>	6,9	693	263	4,1	1,411
<b>100 – 150</b>	5,2	677	263	4,1	1,456
<b>150 – 200</b>	3,8	660	280	4,1	1,459
<b>200 – 500</b>	3,8	660	280	4,1	1,459
<b>Argissolo Vermelho Distrófico – PV</b>					
<b>Prof. (cm)</b>	<b>M.O. (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Areia (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Argila (g kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH (CaCl<sub>2</sub>)</b>	<b>ρ (g cm<sup>-3</sup>)</b>
<b>0 – 10</b>	7,4	888	80	4,1	1,359
<b>10 – 20</b>	6,4	869	97	4,0	1,546
<b>20 – 40</b>	5,1	852	111	4,0	1,532
<b>40 – 60</b>	4,7	869	97	4,1	1,510
<b>60 – 100</b>	5,4	888	97	4,1	1,466
<b>100 – 150</b>	3,7	852	111	4,0	1,475
<b>150 – 200</b>	3,7	836	130	4,0	1,509
<b>200 – 500</b>	3,7	836	130	4,0	1,509

Para avaliação das características que mais influenciam na lixiviação dos agrotóxicos para o lençol freático, foi definido um cenário padrão (cenário 1), que apresentou menor percentil 80 da CMA, com o valor igual a 0,09 µg L<sup>-1</sup>. Em seguida foram alterados características em relação ao cenário padrão, originando os demais cenários 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 (Tabela 2). Sendo assim, foi possível avaliar a variação do valor do percentil 80 da CMA entre os cenários, através da mudança de apenas uma característica em relação ao cenário padrão. Por exemplo, para testar a influência do tipo

de solo, foi mantido o cenário padrão com o solo LVdf e alterado para o solo LVd no cenário 2 e para o solo PV no cenário 3, então foram obtidos e comparados os valores de C<sub>80</sub> da CMA. Para testar a influência da presença ou ausência das culturas, utilizou-se a comparação entre o cenário padrão (cenário 1) que apresentava as culturas de soja e milho e o cenário 4, onde elas estavam ausentes. Para testar a influência das características físico-químicas dos agrotóxicos utilizou-se o cenário padrão (cenário 1) com o agrotóxico D e os cenários 5, 6 e 7 com os agrotóxicos A, B e C respectivamente. A fim de verificar a influência da profundidade das águas subterrâneas comparou-se o cenário padrão que apresenta o lençol freático a 5 m e o cenário 8 com o lençol freático a 3 m. Para verificar a influência do tamanho da série de dados climáticos foram utilizadas os tamanhos de 30,5 anos (cenário padrão), 35,5 anos (cenário 9) e 25,5 anos (cenário 10). Para verificar a influência da data de aplicação dos agrotóxicos foram comparados o C<sub>80</sub> da CMA entre o cenário padrão e os cenários 11 (15 dias antes) e 12 (15 dias depois).

## **2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A precipitação acumulada para o período de 1985 a 2014 (30 anos) variou de 1062,6 a 1725,3 mm (Tabela 6), com média anual de 1384,3 mm. O resultado de média anual é similar a de outras 20 estações meteorológicas da Agência Nacional de Águas (ANA) e da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD) presentes na bacia do rio Dourados, onde encontrou-se uma média anual de 1410 mm para o período de 1958 a 2007 (49 anos), Arai et al. (2010). Conforme as estimativas da recarga anual de água a 5 metros de profundidade nos três tipos de solo, verificou-se uma variação de 387,31 a 909,06 mm para o LVdf, de 362,55 a 967,36 mm para o LVd e de 377,28 a 983,93 para o PV (Tabela 6), nos 30 anos de simulações. Observa-se que os maiores valores da média anual de água foram encontrados no solo PV (705,30 mm), seguido pelo LVd (686,04 mm) e LVdf (661,53 mm), conforme Tabela 6. O solo PV é um solo arenoso, propriedade que caracteriza-o como um solo com alto grau de percolação de água e grande potencial para a lixiviação.

Tabela 6: Balanço hídrico da precipitação acumulada e simulações da recarga anual de água a 5 m de profundidade para os solos LVdf, LVd e PV no período de 1985 a 2014 (30 anos).

<b>ANO</b>	<b>Precipitação Acumulada (mm)</b>	<b>Recarga anual Perfil 5m Solo LVdf (mm)</b>	<b>Recarga anual Perfil 5m Solo LVd (mm)</b>	<b>Recarga anual Perfil 5m Solo PV (mm)</b>
1985	1085,30	614,72	538,371	559,468
1986	1497,00	540,86	653,926	677,643
1987	1631,50	863,95	847,456	872,368
1988	1110,70	441,91	409,876	424,029
1989	1577,80	679,04	741,011	753,976
1990	1514,00	868,98	890,128	918,390
1991	1062,60	387,31	362,558	377,286
1992	1725,30	909,06	940,874	954,725
1993	1294,90	501,60	551,715	560,941
1994	1366,70	629,99	663,020	687,095
1995	1261,10	536,65	603,908	621,883
1996	1299,00	503,28	518,900	541,355
1997	1661,10	875,51	967,364	983,939
1998	1623,00	870,43	807,527	823,713
1999	1154,10	554,10	571,878	598,338
2000	1523,30	593,46	638,899	657,590
2001	1607,80	705,68	776,623	795,925
2002	1338,40	574,19	663,011	676,650
2003	1227,70	539,66	502,613	527,435
2004	1482,60	725,18	762,242	786,105
2005	1272,50	486,64	596,218	611,376
2006	1164,20	524,74	544,443	573,033
2007	1255,40	673,00	668,256	690,656
2008	1136,20	594,28	631,639	649,174
2009	1577,40	660,23	737,865	745,940
2010	1322,00	798,10	762,210	780,261
2011	1491,10	877,18	866,526	889,361
2012	1293,60	675,45	674,443	693,982
2013	1605,70	908,60	931,181	953,531
2014	1366,40	732,33	756,747	773,060

De acordo com as simulações observa-se que em todos os anos no mínimo 34% da precipitação acumulada atingiu o lençol freático no perfil de 5m, independente do tipo de solo. Verifica-se que todos os solos tem características de infiltração de água, independente de serem arenosos ou argilosos, observando-se que o solo LVdf é floccular e apresenta uma grande proporção de macroporos. Já os solos PV e LVd tem grande proporção de areia em sua composição.

Com objetivo de avaliar a influência da presença ou ausência de culturas nos valores de percentil 80 da CMA comparou-se o cenário padrão com o cenário 4 (Tabela 2), os mesmos possuem as mesmas características de solo (LVdf), agrotóxico (D), profundidade do lençol freático (5m), série de dados climáticos (30,5 anos) e data de aplicação de agrotóxicos (01/01, 10/02, 25/02 e 01/03 01/11, 01/12). O valor correspondente ao C80 da CMA é de  $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$  considerando a presença de culturas e  $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$  considerando a ausência de culturas (Figura 7). Nota-se que houve maior lixiviação de agrotóxicos na ausência de culturas, resultando em uma diferença da CMA de  $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$  entre os dois cenários, representando um aumento de 1,4 vezes (Figura 7). Conclui-se que existe uma diminuição no valor do percentil 80 da CMA quando há a utilização das culturas de soja e milho, isso pode ocorrer devido a alteração no fluxo de água no solo por sua presença (VAN DAM et al., 2008), onde as plantas retêm parte da água e dos agrotóxicos diminuindo assim a lixiviação desses produtos (VAN DEN BERG et al., 2016).

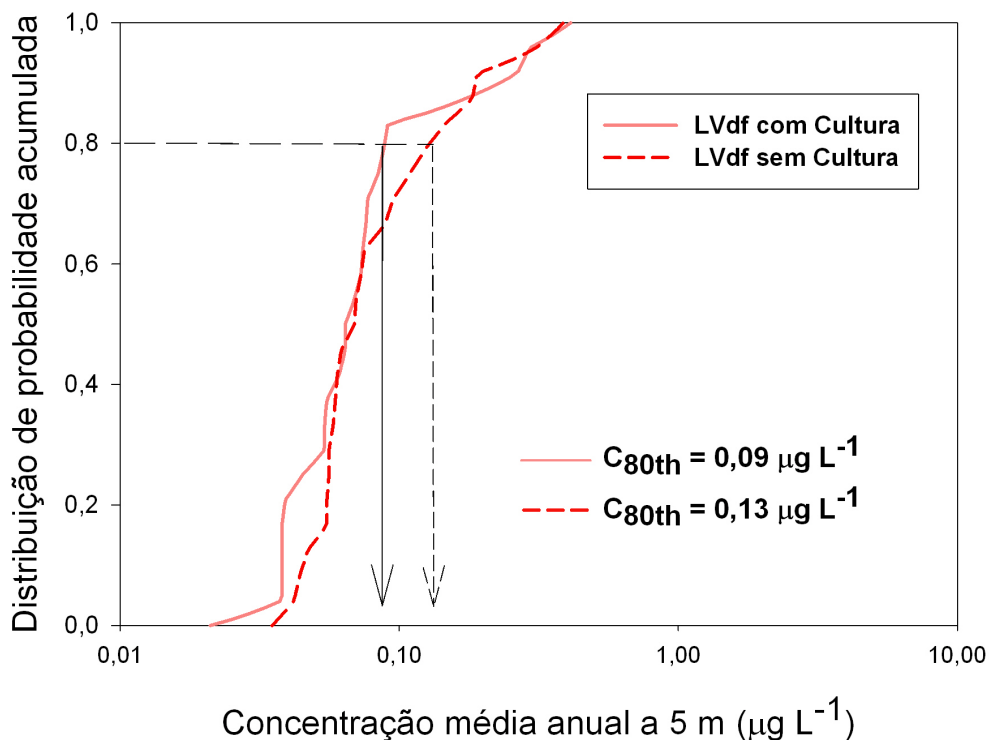


Figura 7: Distribuição de probabilidade acumulada das estimativas das concentrações médias anuais a 5 m de profundidade para o cenário com presença das culturas de soja e milho e com a ausência delas, utilizando o agrotóxico D no período de 1990 a 2014 (25 anos).

De maneira geral, observa-se para valores de CMA que a taxa de incremento é semelhante nos três tipos de solos (LVdf, LVd e PV), independente do uso de culturas, embora os valores absolutos de CMA sejam diferentes (Figura 8). Considerando a distribuição da probabilidade acumulada, o valor médio de aumento da concentração para intervalos de 10 percentil é de 31,8% para o solo LVdf, 26,7% para o LVd e 15,9% para o PV. Conclui-se que o solo tem influência nos valores da CMA e seu incremento parece ser similar para cada tipo solo, independente da influência da presença ou ausência de culturas.

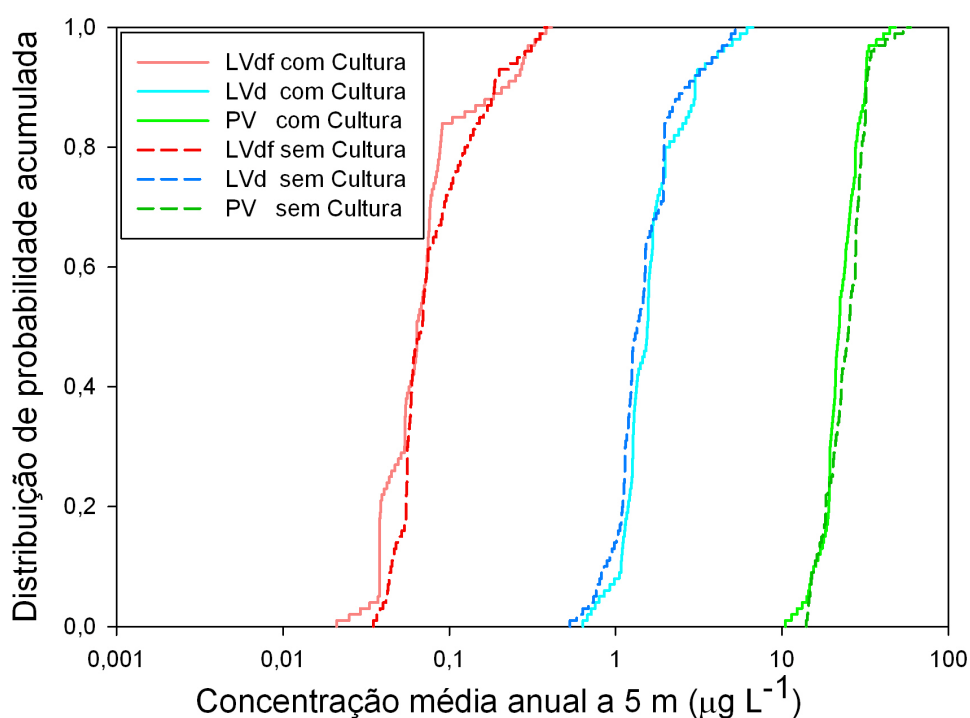


Figura 8: Distribuição de probabilidade acumulada das estimativas das concentrações médias anuais a 5 m de profundidade para os cenários com diferentes tipos de solos (LVdf, LVd e PV) e presença e ausência das culturas de soja e milho, utilizando o agrotóxico D no período de 1990 a 2014 (25 anos).

Para verificar a influência do tipo de solo nos valores do percentil 80 da CMA comparou-se o cenário padrão (LVdf) com os cenários 2 (LVd) e 3 (PV), conforme a Tabela 2. Com exceção do solo os cenários possuem as mesmas características, como presença de culturas, agrotóxico (D), profundidade do lençol freático (5m), série de dados climáticos (30,5 anos) e data de aplicação de agrotóxicos (01/01, 10/02, 25/02 e 01/03

01/11, 01/12). Verificou-se que o valor de C<sub>80</sub> da CMA é de 0,09 µg L<sup>-1</sup> no solo LVdf, 2,11 µg L<sup>-1</sup> no LVd e 27,93 µg L<sup>-1</sup> no PV. Observa-se um aumento de 23 vezes no valor de C<sub>80</sub> da CMA no solo LVd em comparação com o LVdf e 310 vezes no solo PV em relação ao LVdf (Figura 9). Comparando as características físico-hídricas dos solos observa-se que o PV é o mais arenoso, seguido do LVd e do LVdf, também observa-se que o solo PV tem pouca matéria orgânica, seguido do solo LVd e do LVdf (Tabela 5). Mertens et al. (2008) verificaram que solos que apresentam alto teor de matéria orgânica tem maior sorção dos agrotóxicos, diminuindo a lixiviação desses produtos. Observa-se que o solo PV tem pouca matéria orgânica, o que facilitou a lixiviação dos agrotóxicos para o lençol freático (Tabela 5). Já Quisenberry et al. (1993) verificaram que solos arenosos tem alta taxa de infiltração de água, observou-se que o solo PV teve a maior infiltração de água e lixiviação de agrotóxicos devido a sua característica de solo arenoso.

Para verificar a influência das características físico-químicas dos agrotóxicos nos valores do percentil 80 da CMA comparou-se o cenário padrão (agrotóxico D) com os cenários 5, 6 e 7 (agrotóxico A, B e C), conforme a Tabela 2. Com exceção do agrotóxico os cenários possuem as mesmas características, como presença de culturas, solo (LVdf), profundidade do lençol freático (5m), série de dados climáticos (30,5 anos) e data de aplicação de agrotóxicos (01/01, 10/02, 25/02 e 01/03 01/11, 01/12). Verificou-se que o valor de C<sub>80</sub> da CMA é de 0,09 µg L<sup>-1</sup> no agrotóxico D, 3,59 µg L<sup>-1</sup> no A, 9,15 µg L<sup>-1</sup> no B e 52,52 µg L<sup>-1</sup> no C. Observa-se um aumento de 40 vezes no valor de C<sub>80</sub> da CMA entre o agrotóxico D e o A, 102 vezes entre o D e o B e 584 vezes entre o D e o C (Figura 9). Conclui-se que os agrotóxicos que apresentaram alta meia-vida e baixa sorção são mais propensos a atingir o lençol freático, pois devido a essas características eles ficam presentes por mais tempo no meio ambiente e tem pouca adsorção na matéria orgânica facilitando sua percolação através do solo (MERTENS et al., 2008; SAKALIENE et al., 2007; SHABEER & GUPTA, 2011). Isso pode ser observado no agrotóxico C que tem alta meia-vida (DT<sub>50</sub> = 100 dias) e no agrotóxico B que tem baixa sorção (K<sub>oc</sub> = 17 L kg<sup>-1</sup>).

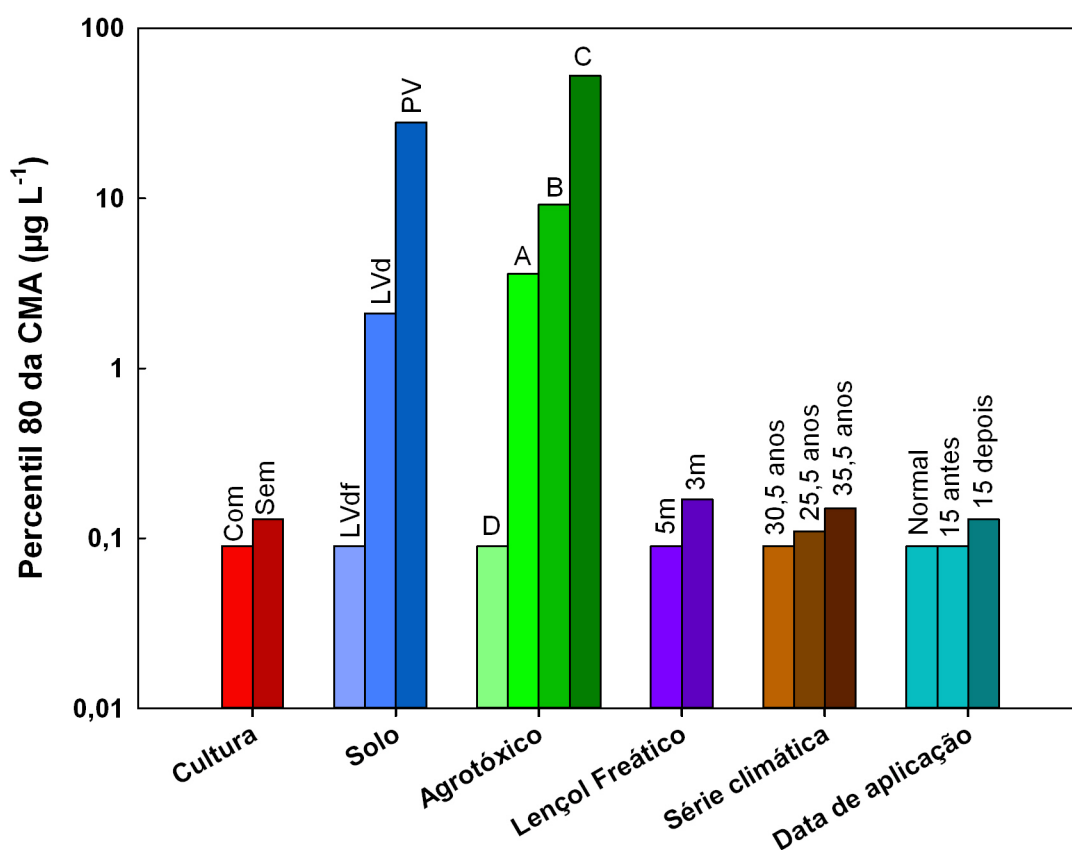
Para verificar a influência da profundidade do lençol freático nos valores do percentil 80 da CMA comparou-se o cenário padrão (perfil de 5m) com o cenário 8 (perfil de 3m), conforme a Tabela 2. Com exceção do lençol freático os cenários possuem as mesmas características, como presença de culturas, solo (LVdf), agrotóxico (D), série de dados climáticos (30,5 anos) e data de aplicação de agrotóxicos (01/01, 10/02, 25/02 e

01/03 01/11, 01/12). Verificou-se que o valor de C<sub>80</sub> da CMA é de 0,09 µg L<sup>-1</sup> no perfil de 5m e 0,17 µg L<sup>-1</sup> no perfil de 3m. Observa-se um aumento de 1,9 vezes no valor de C<sub>80</sub> da CMA quando há a redução da profundidade do lençol freático de 5 para 3 metros (Figura 9). Conclui-se que quanto mais superficial for o lençol freático maior será o potencial de contaminação das águas subterrâneas por agrotóxicos.

Para verificar a influência do tamanho da série histórica de dados climáticos nos valores do percentil 80 da CMA comparou-se o cenário padrão (30,5 anos) com os cenários 9 (35,5 anos) e 10 (25,5 anos), conforme a Tabela 2. Com exceção do tamanho da série histórica de dados climáticos os cenários possuem as mesmas características, como presença de culturas, solo (LVdf), agrotóxico (D), profundidade do lençol freático (5m) e data de aplicação de agrotóxicos (01/01, 10/02, 25/02 e 01/03 01/11, 01/12). Verificou-se que o valor de C<sub>80</sub> da CMA é de 0,09 µg L<sup>-1</sup> considerando dados de 30,5 anos, 0,15 µg L<sup>-1</sup> em 35,5 anos e 0,11 µg L<sup>-1</sup> em 25,5 anos. Observa-se um aumento de 1,7 vezes no valor de C<sub>80</sub> da CMA entre a série climática de 30,5 anos e a de 35,5 anos e 1,2 vezes em relação a série climática de 30,5 anos e a de 25,5 anos (Figura 9). Conclui-se que existe uma diferença nas concentrações em relação ao tamanho da série histórica de dados climáticos, porém é possível observar que com uma série menor de dados (25,5 anos) foi obtido uma estimativa mais conservadora do que com uma série maior (30,5 anos). Considerando que muitas regiões não dispõem de uma série de dados climáticos com muitos anos de duração é importante saber que pode-se realizar a avaliação do risco ambiental de agrotóxicos com séries de dados climáticos de 25,5 anos.

Para verificar a influência da data de aplicação dos agrotóxicos nos valores do percentil 80 da CMA, comparou-se o cenário padrão (aplicação normal) com os cenários 11 (15 dias antes) e 12 (15 dias depois), conforme a Tabela 2. Com exceção da data de aplicação dos agrotóxicos os cenários possuem as mesmas características, como presença de culturas, solo (LVdf), agrotóxico (D), profundidade do lençol freático (5m) e série de dados climáticos (30,5 anos). Verificou-se que o valor de C<sub>80</sub> da CMA é de 0,09 µg L<sup>-1</sup> nas datas de aplicação 01/01, 10/02, 25/02, 01/03, 01/11 e 01/12, 0,09 µg L<sup>-1</sup> nas datas de aplicação 26/01, 10/02, 23/02, 17/10, 16/11 e 17/12 (15 dias antes) e 0,13 µg L<sup>-1</sup> nas datas de aplicação 16/01, 25/02, 13/03, 25/03, 16/11 e 16/12 (15 dias depois). Observa-se que os valores de C<sub>80</sub> da CMA são iguais entre a data de aplicação do cenário padrão e aplicando os agrotóxicos 15 dias antes. Já entre a data de aplicação do cenário padrão e aplicando os

agrotóxicos 15 dias depois houve um aumento de 1,4 vezes (Figura 9). Verifica-se que ao antecipar a data de aplicação não houve variação nas concentrações em relação ao cenário padrão, já ao aplicar 15 depois da data padrão houve um aumento das concentrações. A CMA dos agrotóxicos são influenciadas por vários fatores, Van Alphen & Stoorvogel (2002) verificaram que as características físico-hídricas dos solos e, Vanderborght et al. (2011) verificaram que a variação climática, influenciam na lixiviação dos agrotóxicos. Conclui-se que o aumento do C<sub>80</sub> da CMA no lençol freático foi verificado pela variação do conjunto de características que compõe os cenários.



### Variáveis dos cenários de exposição

Figura 9: Influência das variáveis que compõem os cenários de exposição no valor do percentil 80 da CMA de agrotóxicos. Cultura: presença e ausência; solo: LVdf (Latossolo Vermelho Distrófico típico), LVd (Latossolo Vermelho Distrófico típico) e PV (Argissolo Vermelho); agrotóxico: D (DT50 = 20 dias e Koc = 60 L kg<sup>-1</sup>), A (DT50 = 60 dias e Koc = 103 L kg<sup>-1</sup>), B (DT50 = 20 dias e Koc = 17 L kg<sup>-1</sup>) e C (DT50 = 100 dias e Koc = 51 L kg<sup>-1</sup>); lençol freático: 5 metros e 3 metros; série de dados climáticos: tamanho de 30,5 anos, 25,5 anos e 35,5 anos; data de aplicação dos agrotóxicos: normal (01/01, 10/02, 25/02, 01/03, 01/11 e 01/12), 15 antes (26/01, 10/02, 23/02, 17/10, 16/11 e 17/12) e 15 depois (16/01, 25/02, 13/03, 25/03, 16/11 e 16/12).



## 2.4 CONCLUSÕES

De maneira geral, devido a dificuldade de obtenção dos dados de entrada para a construção dos cenários de exposição de “pior caso” busca-se simplificar a realidade, ou seja, utilizar um conjunto mínimo de informações referente aos cenários garantindo a proteção do meio ambiente. Nesta pesquisa verificou-se que o simulador computacional PEARL é mais sensível para as características físico-hídricas dos solos e para as características físico-químicas dos agrotóxicos, onde observa-se um aumento considerável do C<sub>80</sub> da CMA.

Recomenda-se detalhar ao máximo as informações relativas ao tipo de solo e características físico-químicas dos agrotóxicos na construção de cenários de exposição de “pior caso” para contaminação das águas subterrâneas por agrotóxicos no estado de Mato Grosso do Sul. Para outras regiões brasileiras com características diferentes é necessário realizar estudo similar, a fim de verificar quais características são mais importantes na construção de cenários de exposição para águas subterrâneas nesses locais.

## 2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAI, F. K.; GONÇALVES, G. G. G.; PEREIRA, S. B.; COMUNELLO, E.; VITORINO, A. C. T.; DANIEL, O. Espacialização da precipitação e erosividade na bacia hidrográfica do Rio Dourados–MS. **Engenharia Agrícola**, v. 30, p. 922-931, 2010.
- BACH, M.; DIESNER, M.; GROSSMAN, D. **Pesticide exposure assessment for surface waters in the EU - Part 1: Some comments on the current procedure.** *Pest Management Science*, v. 72, p. 1279–1284, 2016.
- DUBUS, I. G.; BROWN, C. D.; BEULKE, S. Sensitivity analyses for four pesticide leaching models. **Pest Management Science**, v. 59, n. 9, p. 962–82, 2003
- MERTENS, J.; SPANOGHE, P.; RYCKEBOER, J.; JAEKEN, P.; SPRINGAEL, D. Sorption kinetics and its effects on retention and leaching. **Chemosphere**, v. 72, n. 3, p. 509-516, 2008.
- QUISENBERRY, V. L.; SMITH, B. R.; PHILLIPS, R. E.; SCOTT, H. D.; NORTCLIFF, S. A soil classification system for describing water and chemical transport. *Soil Science*, v. 156, n. 5, p. 306-315, 1993.
- SAKALIENE, O., PAPIERNIK, S. K., KOSKINEN, W. C., SPOKAS, K. A. Sorption and predicted mobility of herbicides in Baltic soils. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 42, n. 6, p. 641-647, 2007.
- SCORZA JÚNIOR, R. P.; SILVA, J. P. Potencial de contaminação da água subterrânea por pesticidas na bacia do Rio Dourados, MS. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 17, p. 87–106, 2007.
- SHABEER, T. P. A.; GUPTA, S. Sorption and mobility behavior of carpropamid in soil. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 215-222, 2011.
- VAN ALPHEN, B. J.; STOOORVOGEL, J. J. Effects of soil variability and weather conditions on pesticide leaching – a farm-level evaluation. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, p. 797–805, 2002.
- VAN DAM, J. C.; GROENENDIJK, P.; HENDRIKS, R.F.A.; KROES, J.G. Advances of Modeling Water Flow in Variably Saturated Soils with SWAP. **Vadose Zone Journal**, v. 7, p. 640–653, 2008.
- VAN DEN BERG, F.; TIKTAK, A.; BOESTEN, J. J. T. I.; VAN DER LINDEN, A. M. A. **PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems.** Statutory Research Tasks Unit for Nature & the Environment, 2016.

VANDERBORGHT, J.; TIKTAK, A.; BOESTEN, J. J. T. I.; VEREECKEN, H.  
**Effect of pesticide fate parameters and their uncertainty on the selection of “worst-case” scenarios of pesticide leaching to groundwater.** *Pest Management Science*, v. 67, n. 3, p. 294–306, 2011.

YOUNG, D. F.; FRY, M. M. **PRZM5 A Model for Predicting Pesticide in Runoff, Erosion, and Leachate:** User Manual. Washington, DC, 2014.