



**AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DE AGROTÓXICOS:
METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS CENÁRIOS DE
EXPOSIÇÃO DE “PIOR CASO” PARA ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

Fabio Henrique Canesin Sivieri

DOURADOS – MS
DEZEMBRO / 2016





Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Unidade Universitária de Dourados

Programa de Pós – Graduação em Recursos Naturais

**AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DE AGROTÓXICOS:
METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS CENÁRIOS DE
EXPOSIÇÃO DE “PIOR CASO” PARA ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

**Acadêmico: Fabio Henrique Canesin Sivieri
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



S592a Sivieri, Fabio Henrique Canesin

Avaliação do risco ambiental de agrotóxicos: metodologia para identificação dos cenários de exposição de “pior caso” para águas subterrâneas/ Fabio Henrique Canesin Sivieri. – Dourados, MS: UEMS, 2016.

90p.; 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

“As coisas não nasceram para dar certo, somos nós é que fazemos as coisas acontecerem, ou não. Acredito que a gente tem que ter um foco a seguir, traçar metas, viver por elas. Ou morrer tentando. Jamais queimar etapas e saber reconhecer quando é a sua hora...

*...ame o teu ofício como uma religião, respeite suas convicções e as pratique de verdade, mesmo quando não tiver ninguém olhando. **Milagres acontecem quando a gente vai à luta.**”*

Sérgio Vaz

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram ou apoiaram para a conclusão deste mestrado. Mas, em especial, gostaria de dar um agradecimento para:

Minha namorada, Mariana, que sempre me apoiou e teve muita paciência nos momentos mais críticos;

Ao professor Dr. Rômulo Penna Scorza Júnior pela orientação, confiança, ensinamentos, tempo e paciência;

A professora Dra. Angela Canesin pelos auxílios nos assuntos de biologia quando precisei;

Ao meu colega de mestrado, de trabalho e amigo de longa data Fábio Seabra, por deixar mais leve as dificuldades com sua calma e bom humor;

Ao pesquisador da Embrapa, Dr. Éder Comunello pela colaboração e sugestões ao trabalho;

A professora Dra. Margarete Soares da Silva pelo apoio, compreensão e amizade;

Aos professores e colegas do curso de pós-graduação em Recursos Naturais;

Aos meus colegas da DINF/UEMS, que entenderam e me permitiram que eu conseguisse desenvolver este trabalho.

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 X AGRICULTURA.....	1
1.1.2 COMPORTAMENTO AMBIENTAL DE AGROTÓXICOS.....	4
1.1.2.1 Lixiviação.....	6
1.1.2.2 Escoamento Superficial.....	11
1.1.2.3 Volatilização.....	15
1.1.2.4 Sorção.....	22
1.1.2.5 Degradação.....	25
1.1.3 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR AGROTÓXICOS.....	28
1.1.3.1 Contaminação do Solo.....	29
1.1.3.2 Contaminação da Água.....	32
1.1.3.3 Contaminação do Ar.....	36
1.1.4 AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DE AGROTÓXICOS.....	37
1.1.5 USO DE SIMULADORES PARA ESTIMATIVAS DE CONCENTRAÇÕES AMBIENTAIS.....	41
1.1.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
CAPÍTULO 2 – ABORDAGEM PARA DEFINIÇÃO DE CENÁRIOS DE EXPOSIÇÃO DE “PIOR CASO” PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA NO PROCESSO DE AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DE AGROTÓXICOS NO BRASIL.....	58
2.1 INTRODUÇÃO.....	59
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
2.2.1 MODELO PEARL.....	60
2.2.2 CENÁRIOS DE EXPOSIÇÃO.....	63
2.2.2.1 Dados Meteorológicos.....	63
2.2.2.2 Solos.....	68
2.2.2.3 Parametrização do Modelo PEARL.....	71
2.2.3 IDENTIFICAÇÃO DOS CENÁRIOS DE EXPOSIÇÃO DE “PIOR CASO”.....	72
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
2.4 CONCLUSÃO.....	78
2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Série histórica de produção nacional de grãos e da área plantada. Fonte: CONAB (2016).....	2
Figura 2: Consumo anual de agrotóxicos no período de 2000 à 2014. Fonte: IBAMA (2016).....	3
Figura 3: Consumo anual de agrotóxicos no MS no período de 2000 à 2014. Fonte: IBAMA (2016).....	4
Figura 4: Avaliação de risco ambiental de agrotóxicos. Fonte: Rebelo & Caldas, 2014...	38
Figura 5: Mapa com a representação das áreas de plantios das principais culturas do estado de MS e a identificação das estações climáticas definidas para realizar as simulações. Fonte: FAMASUL.....	66
Figura 6: Exemplo de utilização do cálculo de IDW.....	67
Figura 7: Comparativo entre Koc e meia-vida do agrotóxico utilizado nas simulações (destacado em vermelho) com de outros agrotóxicos reais existentes no mercado.....	72
Figura 8: Distribuição de probabilidade acumulada das estimativas das concentrações médias anuais a 5 m de profundidade para o cenário de Dourados com solo LVd e Sidrolândia com solo LVdf em uma série histórica de 24 anos.....	74
Figura 9: Percentis das concentrações ambientais estimadas, com classificação dos valores no espaço calculados por percentil 50.....	75
Figura 10: Percentis das concentrações ambientais estimadas, com classificação dos valores no espaço calculados por percentil 90.....	76
Figura 11: Percentis das concentrações ambientais estimadas, com classificação dos valores no espaço calculados pela média.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação quanto ao Potencial de Periculosidade Ambiental – PPA.....	39
Tabela 2: Estações selecionadas com suas coordenadas, precipitação média anual e temperatura média anual.....	65
Tabela 3: Atributos químicos e físicos em perfis de 500 cm de profundidade do solo LVdf.	68
Tabela 4: Atributos químicos e físicos em perfis de 500 cm de profundidade do solo LVd.	69
Tabela 5: Atributos químicos e físicos em perfis de 500 cm de profundidade do solo PV..	69
Tabela 6: Umidades volumétricas residuais (θ_r) e saturadas (θ_s), parâmetros do ajuste ao modelo de van Genuchten-Mualem (α , n e λ), condutividade hidráulica em meio poroso saturada (K_s), macro e microporosidade e volume total de poros (VTP) dos três solos utilizados nas simulações.....	70

RESUMO

Os agrotóxicos foram desenvolvidos com objetivo de obter moléculas com propriedades únicas, visando a proteção das lavouras e aumento da produtividade. Quando introduzidos no ambiente, podem se tornar poluentes em consequência do seu alto grau de toxicidade. Por conta disso, a Lei Federal nº 7.802/89 estabelece que para realizar o registro de um agrotóxico é necessário realizar a avaliação de risco ambiental para essas substâncias, pois, podem causar danos irreparáveis ao meio ambiente. 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, governados pelos processos de sorção, volatilização, degradação, escoamento superficial e lixiviação. Dentre estes, o processo de transporte que mais 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 criar uma metodologia de identificação de cenários de exposição de “pior caso” e, assim, selecioná-los para realização da avaliação do risco ambiental durante o processo de registro de agrotóxicos. Esta dissertação é composta por dois capítulos, onde, o primeiro trata da introdução sobre o uso de agrotóxicos na agricultura e seu comportamento no meio ambiente. Demonstra 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 avaliação de risco ambiental, importante etapa no processo de registro dos agrotóxicos. No capítulo 2 descreve a metodologia criada, verificando a influência do efeito da variabilidade climática e dos tipos de solos na concentração média anual (CMA) de novos agrotóxicos considerando uma série histórica de dados climáticos, tipos de solos, características físico-químicas do agrotóxico, profundidade do lençol freático e data de aplicação do agrotóxico em cenários de exposição para águas subterrâneas no estado de Mato Grosso do Sul. Para tal, utilizou-se o modelo PEARL para realizar simulações em quarenta e dois cenários de exposição, formados pela variabilidade de quatorze estações climáticas que possuem uma série temporal de dados de 30 anos, três tipos de solo que representam as áreas cultiváveis do estado e um agrotóxico representativo. Avaliou-se as concentrações médias anuais do agrotóxico a 5 metros de profundidade, gerando um gráfico de contorno para avaliação de risco ambiental através da identificação de pontos, representados por percentis, que indicam cenários de exposição de “pior caso”. Decidiu-se por selecionar os cenários com percentil total 90, como os de piores casos, sendo: os cenários com estação climática de Pedro Gomes e Chapadão do Sul, ambos com solo do tipo Argissolo Vermelho Distrófico (PV) para percentil 96 no espaço e percentil 50 no tempo, e, para percentil 91 no espaço e percentil 65 no tempo, os cenários com estações climáticas de Nova Andradina, Aparecida do Taboado, Pedro Gomes e Chapadão do Sul, todos com solo PV, para contaminação das águas subterrâneas pelos agrotóxicos no estado de Mato Grosso do Sul.

PALAVRAS-CHAVE: cenários de exposição, avaliação de risco ambiental, PEARL.

ABSTRACT

The pesticides were developed in order to obtain molecules with unique properties, aiming the protection of crops and increased productivity. When introduced into the environment, they can become pollutants as a result of its high degree of toxicity. Because of this, the Federal Law Nº 7,802/89 establishes that to make the registration of a pesticide is necessary to carry out the environmental risk assessment for these substances, therefore, can cause irreparable damage to the environment. The environmental risk assessment of pesticides analyzes the probability that adverse ecological effects may occur due to exposure of the environment to one or more substances. The environmental behavior of pesticides in the environment is complex, it can have multiple targets, conducted by sorption processes, volatilization, degradation, runoff and leaching. Among these, the process that influences the groundwater contamination is leaching, which is the percolation of pesticides to soil layers until they reach the groundwater. Thus, the use of mathematical models implemented in computer simulators are considered important tools in obtaining estimates the environmental concentrations. Based on these concentrations decisions are made about the risk posed by a pesticide to the environment. The objective of this work is to create an exposure scenario identification methodology "worst-case" and thus select them for conducting environmental risk assessment during pesticide registration process. This thesis consists of two chapters, where the first is the introduction of the use of pesticides in agriculture and its behavior in the environment. Demonstrates the environmental behavior of pesticides and the risk of environmental contamination by these products. Describes the use of mathematical models implemented in computer simulation to perform environmental risk assessment, streamlining the registration process for pesticides. Chapter 2 describes the methodology created by checking the influence of the effect of climate variability and soil in the annual average concentration (CMA) of new pesticides considering a historical series of climatic data, soil types, physical and chemical characteristics of pesticides, depth groundwater and pesticide application date on exposure scenarios for groundwater in the state of Mato Grosso do Sul. for this, we used the PEARL model to perform simulations in forty-two exposure scenarios, formed by the variability of fourteen seasons that have a time series data of 30 years, three soil types that represent the cultivable areas of the state and a representative pesticides. It was decided to select the scenarios with total 90 percentile, such as the worst cases, being: the scenarios with climatic season of Pedro Gomes and Chapadão do Sul, both with soil of the type Dystrophic Red Ultisol for the 96 percentile in space and 50 percentile in time, and, for the percentile 91 in the space and percentile 65 in time, the scenarios with climatic seasons of Nova Andradina, Aparecida do Taboado, Pedro Gomes and Chapadão do Sul, all with soil Dystrophic Red Ultisol, for contamination of groundwater by pesticides in the state of Mato Grosso do Sul.

KEYWORDS: exposure scenarios, environmental risk assessment, PEARL.

CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1.1 AGROTÓXICO X AGRICULTURA

Os agrotóxicos são substâncias que foram inicialmente criados como armas químicas e utilizados nas duas guerras mundiais e na guerra do Vietnã. Posteriormente, essas substâncias foram adaptadas para a agricultura. Começaram a se popularizar em plena segunda guerra mundial, quando o mundo conheceu uma revolução no que diz respeito ao controle de pragas na agricultura, o DDT. Esse produto ficou rotulado como de baixo custo e eficiente, ajudando que se fosse amplamente utilizado antes que seus efeitos nocivos tivessem sido totalmente pesquisados. O grande sucesso desse produto no controle das pragas fez com que novos compostos organossintéticos fossem produzidos, fortalecendo a grande indústria de agrotóxicos presentes nos dias de hoje (SOARES, 2010).

Conforme legislação vigente, agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, utilizados nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, pastagens, proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais (BRASIL, 2016). Esses produtos químicos com ação biocida são empregados em grande escala por vários setores produtivos como o tratamento de madeiras para construção, armazenamento de grãos e sementes, produção de flores, combate às endemias e epidemias, como domissanitários etc., e mais intensamente pelo setor agropecuário (MENEZES, 2006). Recebem várias denominações, tais como: agrotóxicos, defensivos agrícolas, praguicidas, remédios de plantas, agroquímicos, veneno, etc., podendo ser classificados de acordo com a formulação, emprego, modo de ação e estrutura química. A principal classificação dos agrotóxicos é quanto ao seu emprego: inseticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas, moluscicidas, raticidas, entre outros (GONÇALVES, 2007).

Diante do crescimento da população e a necessidade de se produzir mais alimentos, resultando no aumento da produção agrícola e da pecuária, a quantidade e a variedade de agrotóxicos disponíveis e utilizados aumentaram durante os últimos 20 anos (SILVA

FILHO, 2009). No Brasil, o uso de agrotóxicos nas lavouras foi fortemente incentivado pelo governo na década de 70. E, desde então, nos últimos 50 anos, o espaço agrário brasileiro tem passado por várias mudanças com aumento significativo do uso, a cada ano, dos agrotóxicos.

A produção de grãos na safra de 2015/16 foi de 188,1 milhões de toneladas (Figura 1). A redução correspondeu à 9,5% em relação à 2014/15, sendo também menor que a safra de 2013/14. A área plantada foi de 58,24 milhões de hectares (Figura 1), crescimento de 0,6% se comparada com a safra 2014/15 (CONAB, 2016).

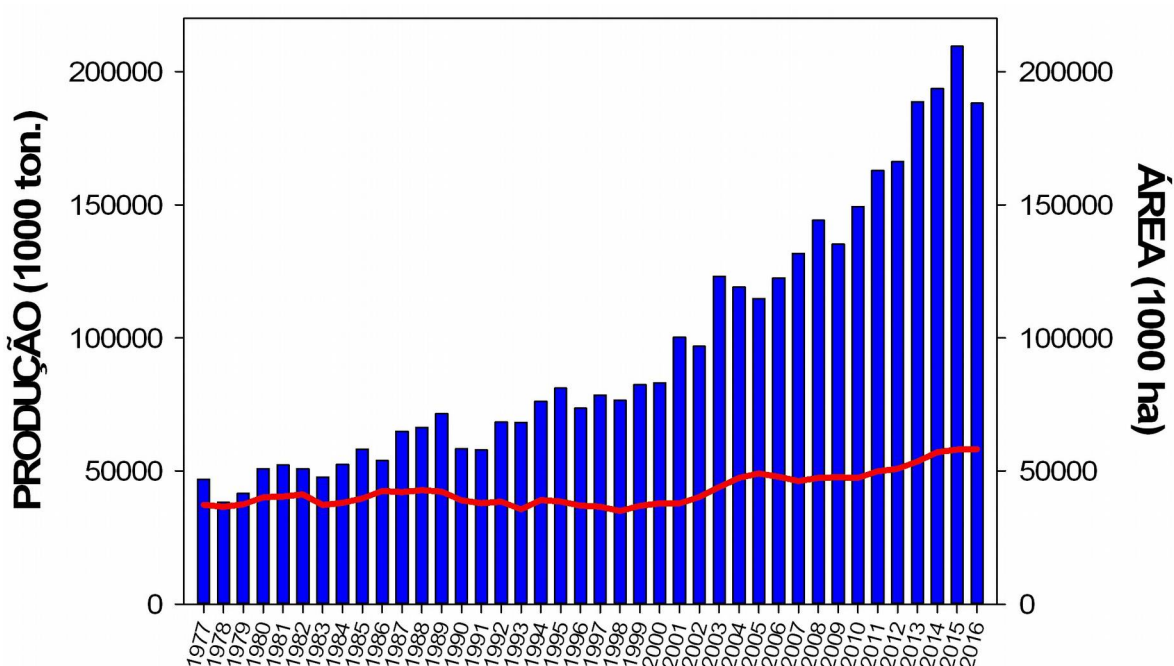


Figura 1: Série histórica de produção nacional de grãos e da área plantada. Fonte: CONAB (2016).

Dado o modelo de produção adotado para garantir esse patamar elevado da produção nacional, tem-se feito o uso intensivo de agrotóxicos. O desenvolvimento do agronegócio no país tem sido impulsionado por tecnologias que contribuem na conservação do solo, redução de custo de produção e maior produtividade das culturas. O constante desafio da agricultura é a obtenção de altos níveis de produtividade dentro de um contexto de sustentabilidade dos recursos naturais, como os compartimentos solo e água (PORTILHO et al., 2014).

O uso de agrotóxicos no Brasil faz parte do modelo produtivo adotado na agricultura nacional. O consumo desses produtos difere nas várias regiões do país, em função dos componentes utilizados no sistema de produção e do modelo adotado pelo produtor rural.

Desde 2008, o Brasil ocupa o primeiro lugar no ranking mundial de consumo de agrotóxicos. O consumo anual de agrotóxicos no Brasil de 2000 a 2014 demonstra um aumento significativo a partir do ano de 2009 (Figura 2).

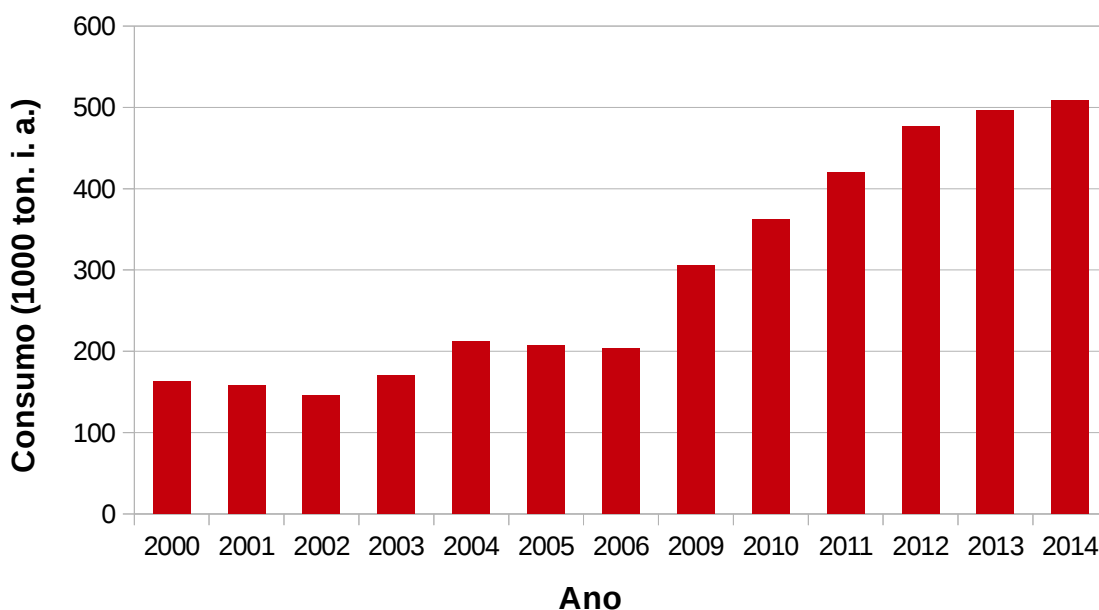


Figura 2: Consumo anual de agrotóxicos no período de 2000 à 2014. Fonte: IBAMA (2016).

A tendência do consumo anual de agrotóxicos no estado de Mato Grosso do Sul, tem acompanhando o crescimento nacional (Figura 3).

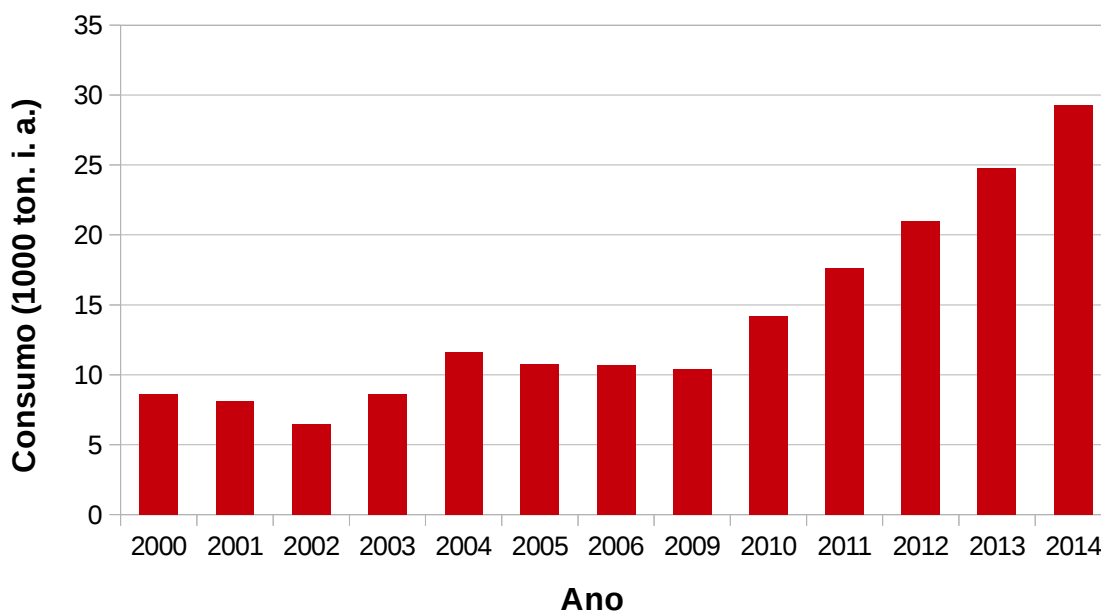


Figura 3: Consumo anual de agrotóxicos no MS no período de 2000 à 2014. Fonte: IBAMA (2016).

O crescimento do uso de agrotóxicos no Brasil pode ser explicado pelo princípio de promover a modernização da agricultura no país. A extensão rural foi em parte responsável pela implantação de pacotes tecnológicos baseados na adoção do agrotóxico como estratégia de aumento de produtividade, o que foi reforçado pelos programas de crédito agrícola que condicionavam sua concessão à aquisição de agrotóxicos (WAICHMAN, 2012). No entanto, vale lembrar que nossa agricultura é praticada em condições tropicais, onde a dinâmica de pragas e doenças é bastante acentuada.

1.1.2 COMPORTAMENTO AMBIENTAL DE AGROTÓXICOS

Os agrotóxicos são desenvolvidos com objetivo de obter moléculas com propriedades únicas. Quando introduzidos no ambiente, podem se tornar poluentes em consequência da sua toxicidade ou de seus produtos de degradação.

As substâncias usadas no controle de pragas e doenças em ambientes agrícolas, urbanos, hídricos e industriais são potencialmente nocivas, podendo ser cancerígenas, mutagênicas, teratogênicas e mimetizadoras de hormônios (RIBEIRO, 2010). Por isso, há uma crescente preocupação associada à sua presença no meio ambiente, haja vista os

possíveis impactos na qualidade das águas superficiais e subterrâneas, além de sua persistência no solo.

O maior risco de efeitos indesejados dos agrotóxicos ocorre por meio da contaminação do sistema hidrológico, que mantém a vida aquática e as cadeias alimentares a ele relacionadas. Principalmente tendo-se em vista que a água é indispensável para praticamente todas as atividades humanas, das quais se destacam o abastecimento doméstico e industrial, a irrigação agrícola, a geração de energia elétrica e as atividades de lazer e recreação, além da preservação da flora e fauna.

O comportamento do agrotóxico no ambiente é bastante complexo. Quando utilizado um agrotóxico, independentemente do modo de aplicação, este possui 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 (BRASIL, 2016). Além disso, qualquer que seja o transporte do agrotóxico no meio ambiente, invariavelmente o homem é seu potencial receptor. Esta complexidade se deve à necessidade de se considerar a influência dos agentes que atuam provocando seu deslocamento físico e sua transformação química e biológica. As substâncias sofrem processos físicos, químicos ou biológicos, os quais podem modificar as suas propriedades e influenciar no seu comportamento, inclusive com a formação de subprodutos com propriedades absolutamente distintas do produto inicial e cujos danos à saúde ou ao meio ambiente também são diferenciados (BRASIL, 2016).

O comportamento dos agrotóxicos no ambiente é governado por três fatores principais: estrutura química e propriedade dos compostos; características físicas, químicas e biológicas do solo e condições ambientais. Uma vez lançados no ambiente, os compostos têm distribuição complexa, determinada pela dinâmica dos processos de partição entre suas fases: a fase aquosa e a biota. O efeito e a magnitude decorrentes do uso de agrotóxicos no ambiente dependem basicamente dos processos de retenção, transporte e transformação que ocorrem em cada compartimento do sistema solo-água-planta-atmosfera (RIBEIRO, 2010).

No processo de transporte (volatilização, lixiviação e escoamento superficial), os compostos orgânicos sofrem alterações na quantidade (concentração) que pode diminuir (por meio de diluição, ex.: na água), aumentar (reconcentração através de evaporação do meio em que ele foi solubilizado) ou ainda sofrer transferência de fase (RIBEIRO, 2010).

Com relação à quantidade dos compostos durante o transporte, estes podem ser quimicamente alterados em função de processos como a degradação (bio e fotodegradação) e das múltiplas reações químicas, podendo assim aumentar ou diminuir sua quantidade final.

1.1.2.1 Lixiviação

A lixiviação é definida como movimento descendente dos agrotóxicos ao longo do perfil do solo, causado pela percolação da água. Esse processo ocorre quando a água da chuva ou irrigação infiltra no solo, levando o agrotóxico em profundidade, podendo atingir as águas subterrâneas, como o lençol freático (SPADOTTO, 2006).

As duas propriedades dos agrotóxicos mais importantes relacionadas ao processo de lixiviação são a sorção e a meia-vida (BRUM, 2012). A sorção dita a disponibilidade de um agrotóxico na solução do solo e a meia-vida reflete a persistência (OLIVEIRA JÚNIOR & REGITANO, 2009). Além disso, a intensidade com que um agrotóxico é lixiviado depende de sua solubilidade em água, sendo esse processo influenciado pelas características físico-químicas do agrotóxico (GONÇALVES, 2007; OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011).

Outros fatores que afetam a lixiviação de um agrotóxico são sua retenção pelos colóides do solo, o pH do solo e o teor de água do solo, o potencial de remobilização, a topografia ou declividade da área, a intensidade da chuva ou irrigação após aplicação e o manejo do solo. O conhecimento desses fatores é de fundamental importância para prever o comportamento dos agrotóxicos nas diferentes classes de solo (BRUM, 2012).

Britto et al. (2012) realizaram um estudo para avaliar contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos no alto rio Poxim no estado de Sergipe, e detectar a presença dos princípios ativos diuron e ametrina, realizado mediante critérios da Environmental Protection Agency (EPA), índice de GUS e método de GOSS. Observou-se que vários princípios ativos sofrem risco de lixiviação, demonstrando a importância do monitoramento do rio para controle tanto da qualidade da água como da frequência e volume de agrotóxicos aplicado na região. As análises de risco de contaminação mostraram que o princípio ativo diuron apresenta média capacidade de transporte no sedimento,

elevada capacidade de transporte na água, alta lixiviação e elevado risco de contaminação de água subterrânea. A ametrina apresenta elevada capacidade de transporte na água e médio potencial de lixiviação. Pelo índice de GUS, que considera o tempo de meia-vida no solo ($T_{1/2 \text{ solo}}$) e coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc}), verificou-se que o metribuzim, diuron, atrazina, hexazinona, trifloxissulfurom-sódico, halossulfurom-metílico, 2,4-D, picloram e imazapir apresentaram tendência para lixiviação. Também foram observados, de acordo com o índice de GUS, entre os 14 princípios ativos calculados, existem 9 que sofrem prováveis riscos de lixiviação ($GUS > 2,8$), sendo que ao imazapir e picloram apresentaram os maiores valores para o índice de GUS, 6,44 e 7,02, respectivamente. Esses resultados indicam a possibilidade dessas moléculas sofrerem lixiviação, podendo atingir águas subterrâneas.

Resultados semelhantes foram encontrados em estudos para avaliação do potencial de contaminação na Bacia do Rio Corumbataí/SP e em Primavera do Leste/MT (DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 2001; ARMAS et al., 2005). Apenas três princípios ativos não expressaram perigo ($GUS < 1,8$) por não apresentarem lixiviação potencial no perfil do solo, que foram: o glifosato, paraquat e oxifluorfem. Já o MSMA e ametrina apresentaram valores na faixa de transição ($1,8 \leq GUS \leq 2,8$) podendo ou não sofrer lixiviação (BRITTO et al., 2012).

Na região do Alto Paranaíba (MG), Andrade et al. (2011) avaliaram o potencial de lixiviação dos agrotóxicos utilizados nas áreas de agricultura intensiva. Utilizaram o Fator de Atenuação (AF) para estimar as frações perdidas por lixiviação nos primeiros 80 cm do perfil de solo. As avaliações foram realizadas com base nas propriedades físico-químicas dos agrotóxicos obtidas de várias fontes de dados, combinadas com os atributos do Latossolo Vermelho distroférico. As amostras de solo, coletadas em três pontos representativos no município do Rio Paranaíba (MG), foram submetidas às determinações do teor de carbono orgânico, densidade do solo e capacidade de campo para as profundidades de 0-20, 20-40, 40-60 e 60-80 cm. Para auxiliar nos cálculos, utilizou-se o software ARAquá desenvolvido pela EMBRAPA com seus parceiros, a Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp) e a Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo (Fatec), ambas no município de Botucatu (SP). A lâmina média de irrigação anual foi de 370 mm. Os resultados mostraram que os agrotóxicos 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%, respectivamente. 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.

Um estudo para avaliar a lixiviação e dissipação do agrotóxico tiametoxam em condições de campo foi realizado em Mato Grosso do Sul por Scorza Júnior & Regitano (2012). Os experimentos foram realizados em duas áreas experimentais de 900 m² (30 x 30 m) da Embrapa Agropecuária Oeste, localizadas nos municípios de Dourados e Ponta Porã, MS. Cada área experimental foi dividida em quatro quadrantes, com cada uma contendo 25 subparcelas de 9 m² (3 x 3 m). O solo da área em Dourados é classificado como Latossolo Vermelho distroférico típico de textura muito argilosa e o de Ponta Porã como Latossolo Vermelho distrófico típico de textura média. Os valores das constantes de equilíbrio de Freundlich (K_F) com seus erros padrões, foram, em Dourados, iguais a 1,18 ($\pm 0,03$) e 0,47 ($\pm 0,03$) mL g⁻¹ para as profundidades de 0-30 e 50-70 cm, respectivamente, e, em Ponta Porã, iguais a 0,40 ($\pm 0,08$) e 0,15 ($\pm 0,01$) mL g⁻¹ para as profundidades de 0-30 e 50-70 cm, respectivamente. Os valores modelo de Freundlich variaram de 0,60 a 0,87 em ambas as profundidades e solos estudados, indicando uma diminuição no grau de sorção com o aumento na concentração do tiametoxam no solo. Os baixos valores de K_F do tiametoxam nos dois solos e nas profundidades mostram sua baixa afinidade pela fase sólida dos solos estudados, sugerindo alta disponibilidade deste inseticida na solução do solo e grande potencial para lixiviação. No entanto, observou-se que, de maneira geral, a lixiviação do tiametoxam ficou restrita aos 50 cm de profundidade para ambos os solos. Não se observou grande diferença na lixiviação do tiametoxam entre os solos.

Outro estudo sobre a lixiviação de agrotóxicos realizado em campo por Dusek et al. (2010) considerando cinco diferentes locais e tipos de solos no Havaí, EUA, indicaram que, dos seis agrotóxicos analisados (atrazina, s-metolacloro, imazaquim, sulfometuron-metílico, imidacloprido e trifloxistrobina), a trifloxistrobina foi o composto mais móvel. O s-metolacloro foi identificado como o composto menos móvel. A maior lixiviação, para todos os compostos foi observada em um Latossolo franco argiloso. O comportamento desses produtos nos cinco locais estudados variaram devido às diferenças das propriedades

dos solos, características físico-químicas, propriedades dos agrotóxicos e a taxa de infiltração da água no solo.

Monquero et al. (2010) realizaram um experimento para avaliar a lixiviação do sulfentrazone e imazapique em diferentes profundidades (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 cm) sob simulação de chuva de 40 e 80 mm, e pHs de um Latossolo Vermelho Distroférico e Latossolo Vermelho Distrófico em São Paulo. Observaram que a lixiviação dos herbicidas foi mais pronunciada à medida que se aumentou a quantidade de chuva simulada. A atividade residual do sulfentrazone, na precipitação de 80 mm, foi constatada até 40 cm de profundidade, sendo elevada no solo de textura média e menos pronunciada no de textura argilosa, independentemente do pH. Em relação ao imazapique, na precipitação de 80 mm, também houve atividade do herbicida até 40 cm de profundidade. No solo argiloso com pH 6 houve maior lixiviação em todas as profundidades quando comparado ao mesmo solo com pH 4,7.

Mendes et al. (2016) avaliaram a lixiviação de uma mistura de hexazinona, sulfometuron-methyl e diuron em solos com texturas contrastantes em Piracicaba, SP. Foi utilizado o delineamento experimental inteiramente casualizado, com três repetições em esquema fatorial 2 x 6, com dois solos (Nitossolo Vermelho eutroférico com textura argilo-arenosa e Argissolo Vermelho-Amarelo com textura 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 + 33,35 + 1.387 g a.i. ha⁻¹ de hexazinona, sulfometuron-methyl e diuron, respectivamente. Após a aplicação da mistura ao topo de cada coluna, foi aplicado, na simulação de precipitação com 200 mm, uma solução de 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂ durante 48 h. Os lixiviados foram coletados em 6, 12, 24, 36 e 48 h. As determinações cromatográficas dos herbicidas foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com um detector de UV-Vis. Para hexazinona, a mais elevada percentagem recuperada no solo com uma textura argilo-arenosa ocorreu a uma profundidade de 0,10-0,15 m, com 40% recuperado, enquanto no solo com uma textura arenosa, a maior parte dos casos foi recuperado a uma profundidade de 0,25-0,30 m. O diuron demonstrou pouca 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 em solo com textura arenosa, uma concentração mais elevada foi encontrada a uma profundidade de 0,10-0,15 m. Este agrotóxico foi detectado até 0,25-0,30 m. Os resultados mostraram que a textura do solo influencia diretamente a lixiviação de hexazinona, sulfometuron-methyl e diuron.

Santana (2012) realizou um estudo em Botucatu/SP com o objetivo de avaliar o potencial de lixiviação dos agrotóxicos s-metolachlor, metribuzin, sulfentrazone e tebuthiuron em precipitações pluviométricas naturais, em dois solos com texturas contrastantes, argiloso (Latosolo Vermelho-Amarelo) e médio arenoso (Neossolos Litólicos), em condições de campo utilizando plantas bioindicadoras. Este estudo compreendeu duas fases: a primeira em condições de campo na área experimental da Fazenda do Lageado e a segunda em casa de vegetação do Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM). As amostras foram coletadas em colunas de PVC com 30 cm de altura e 15 cm de diâmetro, introduzidas nos dois diferentes solos e verificado o acúmulo das precipitações estipuladas ao ambiente (30-40, 60-80 e 100-120 mm de chuva). O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado com quatro repetições, dispostos em um esquema fatorial 3 x 8 para cada tipo de solo. Os fatores referem-se aos três índices de precipitação acumulada (31, 62 e 114 mm para solo argiloso e 36, 65 e 116 mm para solo médio arenoso) e as 8 camadas de profundidades analisadas no perfil de cada solo (0-3, 3-6, 6-9, 9-12, 12-15, 15-20, 20-25, 25-30 cm). A lixiviação dos agrotóxicos s-metolachlor e metribuzin foi dependente da grande precipitação recebida para os dois tipos de solo estudados (argiloso e média arenoso). A lixiviação dos agrotóxicos sulfentrazone e tebuthiuron não foi dependente das grandes precipitações recebidas para o solo de textura argilosa. Para o solo de textura média arenosa a lixiviação mostrou-se dependente da precipitação recebida.

Passos et al. (2015) estudaram a mobilidade do sulfentrazone em solos utilizados para reflorestamento (Planossolo Háplico, Ultissolos, Cambissolo Húmico e Neossolo Regolítico) no sul do Brasil. Foram utilizados tubos de PVC previamente preparados (diâmetro de 10 cm e 50 cm de comprimento) e preenchidos com amostras de solo para formar as colunas. Sulfentrazone foi aplicado no topo das colunas, que continham solo com a umidade próxima à capacidade de campo e simulou-se precipitação de 60 mm. Após a drenagem da água, foram coletadas amostras de solo de cada segmento de 5 cm das colunas e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência. O sulfentrazone

apresentou alta mobilidade nos quatro solos analisados, mas apresentou menor mobilidade no Cambissolo Húmico, devido à sua menor taxa de desorção. Neste solo, o agrotóxico permaneceu nas camadas superiores da coluna, enquanto nos outros solos, 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 apresentou o maior teor de argila. Assim, concluiu-se que o processo de lixiviação do sulfentrazone nos solos analisados é dependente das características químicas e físicas dos solos, em particular, o conteúdo de argila, areia e matéria orgânica.

A lixiviação dos agrotóxicos no solo tende a resultar em contaminação das águas subterrâneas e, neste caso, as substâncias químicas são levadas em solução junto a água que alimenta os aquíferos. Para ser lixiviado, o composto químico deve estar na solução do solo, livre ou adsorvido a pequenas partículas, como argilas, ácidos fúlvicos e húmicos de baixo peso molecular, aminoácidos, peptídeos e açúcares, entre outros (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011). Contudo, moléculas altamente adsorvidas aos coloides do solo, assim como moléculas que são mineralizadas rapidamente, tendem a apresentar um baixo potencial de lixiviação e, conseqüentemente, um alto potencial de transporte via escoamento superficial (LOURENÇATO, 2010).

1.1.2.2 Escoamento Superficial

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

Fatores que favorecem a erosão como, por exemplo, a utilização incorreta do manejo do solo, ocasionam perdas dos agrotóxicos por escoamento superficial (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011). No Brasil, são perdidos, devido à erosão, 600 milhões de toneladas de solo agrícola por ano, o que corresponde a uma perda de nutrientes da ordem de 1,5 bilhão de dólares (BAHIA et al., 1992). Além disso, o volume, a intensidade e a frequência das chuvas influenciam na perda de agrotóxicos por escoamento superficial (SPADOTTO,

2006). Quanto maior a intensidade da chuva, mais rápido o solo atinge a sua capacidade de infiltração provocando um excesso de precipitação que escoará superficialmente. E, no caso de chuvas de intensidade constante, haverá maior oportunidade de escoamento quanto maior for a duração (CARVALHO & SILVA, 2006).

A concentração do agrotóxico e a distância que ele é transportado por escoamento superficial são influenciadas diretamente por fatores como a taxa de aplicação, propriedades físico-químicas do agrotóxico e do solo, tempo entre a aplicação e as primeiras chuvas que levem a formação de enxurradas, quantidade de precipitação versus taxa de infiltração, a topografia do terreno e o tipo de cobertura vegetal (BRUM, 2012).

A cobertura do solo com plantas (cobertura viva) ou com resíduos (cobertura morta) atua como o principal fator de proteção do solo contra o impacto das gotas de chuva (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011). A cobertura do solo é um fator importante, pois atrasa o início do processo de escoamento superficial e dificulta o carreamento dos sólidos do solo em suspensão na água, pela quebra da velocidade de escoamento.

Uma prática de grande importância na redução do escoamento superficial é o plantio direto, devido ao fato de que neste sistema conservacionista, diferente do convencional, há menor revolvimento do solo e os restos culturais são mantidos na superfície evitando a exposição do solo à intensa ação do sol e das gotas das chuvas, promovendo o aumento do teor de matéria orgânica, estabilização da temperatura e, conseqüentemente, redução da erosão (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011). Outro fator importante que influencia a perda de agrotóxicos por escoamento superficial é o teor de umidade do solo durante sua aplicação, pois em solos já saturados, ou seja, que estejam bastante úmidos devido a uma chuva anterior, qualquer precipitação provocará o escoamento, afetando grandemente a concentração inicial do produto (GEBLER & SPADOTTO, 2004).

O sistema de plantio tem grande influência sobre as propriedades do solo tais como o teor de matéria orgânica, compactação e erodibilidade, assim os diferentes sistemas de plantio influenciam diretamente no escoamento superficial.

Queiroz et al. (2011) conduziram um experimento com simulação de chuva sobre lisímetro instalado em área agrícola do município de Lontras-SC, avaliando o transporte do agrotóxico glifosato por escoamento superficial. A área pertence à região do Alto Vale do Itajaí, onde o clima é subtropical e constantemente úmido. A temperatura média máxima

varia entre 23,5 e 26 °C e a precipitação anual entre 1320 e 1640 mm. O uso e ocupação da bacia são constituídos por matas nativas, reflorestamentos, pastagens, plantações de milho, fumo, cebola e mandioca. O solo é classificado como Cambissolo Háplico Alumínico. Cerca de 50% do solo é composto por silte e 15% por argila. Na camada superficial do solo, de 0 a 25 cm, o teor de matéria orgânica é de 2,4% (m/v) e a CTC é de 23,28 cmolc L⁻¹. As simulações de chuva foram realizadas 24 e 48 h após a aplicação do glifosato. Na 1ª simulação, a intensidade da chuva foi cerca de 136 mm h⁻¹ e, na 2ª simulação, de 173 mm h⁻¹. Estas chuvas correspondem a eventos pluviosos de intensidade elevada, cuja frequência de ocorrência é baixa. Cada simulação de chuva teve a duração de 60 minutos. Intensidades diferentes foram empregadas visando verificar o efeito dessa variável sobre o transporte do glifosato em solo agrícola. A máxima concentração de glifosato no escoamento superficial foi de 0,63 mg L⁻¹, obtida na primeira amostra, 15 minutos após o início da simulação de chuva. Foram exportados para o ambiente exterior cerca de 1,7% do total de ingrediente ativo aplicado por meio do escoamento superficial.

Boye et al. (2012) compilaram resultados de estudos científicos e experiências internacionais em matéria de escoamento superficial de agrotóxicos e várias estratégias de mitigação em faixas de proteção especial de vegetação para avaliar a sua relevância em condições suecas. As medidas de mitigação para controlar fontes pontuais e de pulverização conseguiram reduzir as concentrações dos agrotóxicos em águas naturais, mas, por vezes, excedem os valores toxicológicos praticados na União Europeia. O modelo utilizado para avaliar o risco de concentrações de agrotóxicos através de escoamento superficial foi o PRZM. 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 35-50% do total do fluxo mensal de água durante o verão (maio-setembro) ocorre como escoamento superficial. Assim, o escoamento superficial pode contribuir consideravelmente para o transporte de agrotóxicos localmente. Portanto, a adaptação local das medidas de mitigação é considerada uma estratégia eficiente para a Suécia, tais como faixas de proteção com vegetação obrigatória ao longo de todos os cursos de água.

Maillard et al. (2011) realizaram um estudo sobre a utilização de ecossistemas naturais que ficam parcial ou totalmente inundados o ano todo para coletar escoamento

contaminado das bacias hidrográficas agrícolas e reter agrotóxicos dissolvidos e partículas carregadas. No entanto, o conhecimento sobre a capacidade e funcionamento desses ecossistemas no que diz respeito à remoção de agrotóxicos é muito limitada. Com o trabalho, foi comprovado que esses ecossistemas pode eficientemente remover agrotóxicos no escoamento superficial durante o período de aplicação de agrotóxicos, embora as condições de fluxo e hidroquímicas variam 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.

Moschet et al. (2014) avaliaram a exposição e destino nas águas superficiais de 86% de todos os agrotóxicos vendidos na Suíça e aplicados em áreas agrícolas ou urbanas, totalizando 249 compostos. As amostras foram coletadas em cinco rios de porte médio com áreas de diversas culturas e assentamentos urbanos dentro das respectivas bacias hidrográficas no período de março a julho de 2012. Os locais de amostragem foram selecionados com base no tamanho e diferentes usos dos solos suíços. Mais de 100 compostos foram detectados, entre 30 e 50 compostos em cada amostra de duas semanas em concentrações até 1500 ng L⁻¹. A soma das concentrações de agrotóxicos foi superior a 1000 ng L⁻¹ em 78% das amostras. A norma de qualidade ambiental foi ultrapassado por 19 substâncias isoladas. Utilizando uma abordagem de mistura de toxicidade, excedeu-se o limite ao longo de todo o período de medição em todos os rios.

Coupe et al. (2012) analisaram o glifosato, um agrotóxico amplamente utilizado em todo o mundo na produção de soja, milho e algodão. É usado em quase todas as áreas agrícolas dos Estados Unidos e seu uso aumentou de menos de 10 000 Mg em 1992 para mais de 80 000 Mg em 2007. A maior intensidade de uso do glifosato é no meio-oeste dos Estados Unidos, onde as aplicações são predominantemente de milho e soja geneticamente modificados. Apesar do aumento no uso em todo os Estados Unidos, não possui uma caracterização do transporte de glifosato e do metabólito ácido aminometilfosfônico

(AMPA) em 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 em uma bacia hidrográfica resulta em alguma ocorrência nas águas superficiais, no entanto, as bacias hidrográficas com maior risco para o transporte externo são aquelas com altas taxas de aplicação e precipitação, que resulta do escoamento superficial e uma rota de fluxo que não inclui o transporte através do solo.

1.1.2.3 Volatilização

A contaminação do ar por agrotóxicos se deve principalmente a volatilização, que é um processo físico-químico pelo qual um composto é transferido da fase líquida para a fase gasosa. Uma vez no ar, esses agrotóxicos podem se associar com as nuvens e a água da chuva, percorrendo longas distâncias até precipitarem, colocando em risco mananciais, plantas, peixes e seres humanos, tanto na zona rural, próximo a lavouras aplicadas, quanto em grandes cidades, distantes do local de aplicação (SCHREIBER, 2012).

A volatilização pode ocorrer durante ou após a aplicação do agrotóxico. Em alguns casos, a volatilização é tão significativa que os agrotóxicos, especificamente os mais voláteis, após sua aplicação, precisam ser incorporados imediatamente ao solo para diminuir sua perda e impedir a redução substancial de sua eficiência (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011).

A estimativa do potencial de volatilização de um agrotóxico pode ser indiretamente medida por meio de suas propriedades químicas como estrutura, peso molecular e, principalmente, pressão de vapor. A pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor em equilíbrio com um líquido a determinada temperatura. É uma indicação da tendência da substância química em escapar na forma gasosa, ou seja, em volatilizar. Portanto, quanto maior a pressão de vapor, mais provável que um líquido se vaporize (OLIVEIRA JÚNIOR & REGITANO, 2009).

A volatilização é influenciada pela temperatura do solo e pela alteração da pressão de vapor. Quanto maior for a pressão de vapor do agrotóxico mais pronunciado é o efeito da temperatura. E também, a elevação da temperatura intensifica a perda por volatilização, pois aumenta a taxa de evaporação da água no solo, o que aumenta a convecção e contribui para o incremento no transporte de compostos voláteis a partir do solo (OLIVEIRA JÚNIOR & REGITANO, 2009). Desta maneira, em regiões tropicais, o processo de volatilização torna-se mais significativo devido à dependência da pressão de vapor da substância com a temperatura.

Outro fator natural que influencia a volatilização é a umidade do solo, devido ao fato que o aumento da disponibilidade de água no solo facilita a perda de vapor. Solos úmidos volatilizam mais agrotóxico que um solo seco, já que a água funciona como uma interface entre a molécula e as partículas de solo. Em solos secos, existe maior probabilidade de o produto ser adsorvido diretamente às partículas de solo (OLIVEIRA JÚNIOR & REGITANO, 2009).

A ventilação também favorece a volatilização, através do transporte dos vapores que se formam sobre a intensificação dos ventos sobre a superfície, reduzindo, assim, sua concentração nas camadas mais próximas ao solo (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011).

Em um estudo para determinação do perfil de volatilização do α e β -endossulfam com o objetivo de definir o tempo de amostragem em laboratório, Freixo et al. (2013) realizaram ensaios para determinar o perfil de volatilização. Para tal, utilizaram 100 μL de uma solução com concentração de 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ destes compostos em tolueno. Foram adicionados à câmara de volatilização, mantida em banho termostatizado a 35 °C. Os experimentos tiveram início com o acionamento da bomba de sucção que operou a uma vazão de 2,0 L min^{-1} . O parâmetro avaliado nestes ensaios foi a taxa de volatilização dos agrotóxicos em diferentes intervalos de tempo: 1, 2, 4 e 6 horas. Após cada experimento, os analitos remanescentes na câmara foram extraídos e quantificados. Na avaliação do perfil de volatilização dos analitos foi observado que aproximadamente 65% da quantidade inicial adicionada à câmara volatilizaram nas duas primeiras horas. Após esse período, a volatilização foi mais lenta, atingindo 85% para α -endossulfam e 100% para β -endossulfam após seis horas de experimento. O isômero α -endossulfam apresentou uma taxa de volatilização maior que o β , o que pode ser explicado pela diferença de suas

propriedades físico-químicas, especialmente a maior pressão de vapor (0,4 mPa; 25 °C) quando comparada ao isômero β (0,08 mPa; 25 °C).

Nogueira et al. (2012) publicaram um estudo realizado em 2007-2008, que fornece dados sobre a presença dos agrotóxicos atrazina, clorpirifos, α -endossulfam, β -endossulfam, flutriafol, malatiom e metolacloro em água de áreas urbanas e rurais das cidades de Campo Verde (CV) e Lucas do Rio Verde (LRV), no estado do Mato Grosso. As amostras de água superficial, de chuva e subterrânea foram coletadas nas estações secas e chuvosas nessas 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 malatiom 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. Esses resultados demonstram a vulnerabilidade dos recursos hídricos nessas áreas e apontam para o risco de contaminação de áreas de nascentes de importantes córregos por agrotóxicos. No total, 96 amostras de água foram coletadas de diferentes fontes de água na região de CV e 129 em LRV. As amostras de água foram coletadas a partir de Outubro 2007 a maio de 2008, período que corresponde a um ciclo hidrológico anual, com a amostragem tanto no seco como em estações chuvosas. Nove dos onze analitos foram encontrados em águas superficiais e amostras de água subterrânea de CV e LRV com o espectro de massa identificado de atrazina, β -endossulfam e flutriafol na solução. Amostras coletadas de áreas urbanas e rurais em CV e LRV não diferiram de forma significativa ($p < 0,05$). Agrotóxicos foram detectados com maior frequência em amostras de superfície da LRV do que de CV. Os valores mais elevados foram observados para metolacloro e flutriafol (31%) seguido por sulfato de endossulfano (29%) na superfície água e β -endossulfam (22%) e α -endossulfam (18%) nos lençóis freáticos. Embora as quantidades de agrotóxicos aplicados diferiram entre os compostos e anos, não se sabe se os eventos de chuva ocorreram imediatamente após as aplicações. Atrazina, DEA, α -endossulfam e β -endossulfam foram encontrados em amostras de água superficiais coletadas em ambos CV e LRV. Malathion, metolacloro, clorpirifos, flutriafol e sulfato de endossulfam foram encontrados apenas na superfície da água das amostras de LRV. Níveis mais altos de atrazina e endossulfam, que excederam as orientações para as águas superficiais estabelecidos pela brasileira Agência Federal

Ambiental (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA; 2 mg L⁻¹ para a atrazina e 0,056 mg L⁻¹ para o total de α -endosulfan, β -endosulfan e sulfato de endosulfan) 35 foram observados em LRV e CV. Os níveis excessivos foram encontrados para atrazina durante a amostragem em março e abril em locais CV e LRV, respectivamente endosulfan excedeu os níveis de orientação em todas as amostras de LRV, onde os isômeros e degradação de produto foram encontrados. Pelo menos uma amostra de cada local excederam os valores de referência para estes compostos. Embora alguns agrotóxicos como atrazina, metolacoloro e endosulfan foram os principais poluentes nas amostras analisadas, outros de uso corrente que não estão incluídos na legislação brasileira também foram encontrados nas amostras. Os resultados que excedam os limites reguladores brasileiros e os altos níveis de agrotóxicos na água da chuva destaca a necessidade de mais estudos de monitoramento nas regiões do Brasil onde os agrotóxicos são utilizados intensamente e sem vegetação nativa protegendo os rios. Este estudo revelou a vulnerabilidade dos sistemas de água em Mato Grosso, e chama a atenção para o risco de contaminação por agrotóxicos de riachos de cabeceira importantes nesta área.

Schreibe et al. (2013) estudaram a contaminação de água da chuva e potável por agrotóxicos aplicados em ambientes agrícolas nas regiões orizícolas do Sul do Brasil. Amostras de água potável e da chuva foram coletadas durante a estação de cultivo do arroz irrigado e durante a entressafra no período de junho a novembro de 2010. No Rio Grande do Sul as coletas foram realizadas na Fronteira Oeste, Campanha, Depressão Central, Planície Externa à Lagoa dos Patos e Zona Sul, e em Santa Catarina no Vale do Itajaí, tradicional região produtora de arroz irrigado. Para a realização das coletas, foi escolhido um município representativo de cada região. No Rio Grande do Sul as amostras foram coletadas na cidade de Itaqui, Dom Pedrito, Santa Maria, Porto Alegre e Pelotas. Já em Santa Catarina as coletas foram realizadas em Itajaí. Em cada município foram coletadas amostras de água da chuva e água potável. Para a coleta da água da chuva, dois recipientes com capacidade de 50 litros foram instalados em cada um dos locais propostos acima, no centro da cidade, distantes de lavouras e de locais que pudessem sofrer a interferência ou contaminação de agrotóxicos devido à deriva. As amostras da água da chuva foram coletadas após cada evento de chuva. A água potável foi coletada diretamente da torneira doméstica, sendo esta tratada pelos órgãos responsáveis e oferecida ao consumo humano. No total foram coletadas 133 amostras de águas. A determinação dos agrotóxicos 2,4 D,

atrazine, azimsulfuron, azoxystrobin, benfuracarb, bentazon, bispirybac-sodium, carbaryl, carbofuran, clomazone, cyhalofop-butyl, fipronil, imazapic, imazethapyr, imidacloprid, malation, metsulfuronmethyl, pendimethalin, propanil, propiconazole, quinclorac, thiametoxam, thiophanate-methyl, trichlorfon, tricyclazole, trifloxystrobin, foi realizada utilizando um sistema de Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas em Série (LC-MS/MS). As amostras foram divididas em duas épocas, sendo a primeira antecedendo o cultivo do arroz (01/06/2010 a 31/09/2010) e a segunda durante o cultivo do arroz (1/10/2010 a 30/11/2010). Dos totais das amostras analisadas, 40% apresentavam pelo menos um dos contaminantes analisados, sendo que 45% das amostras de água de chuva continham pelo menos um resíduo, contra 32% das amostras de água potável. Em relação às épocas de coletas, tanto nas amostras de água da chuva quanto de água potável, a frequência de resíduos detectados foi maior na 2ª época. Esse fato pode ser explicado principalmente pelo uso mais intenso de agrotóxicos durante esse período, devido ao preparo da área e controle de plantas daninhas que possam prejudicar o desenvolvimento da cultura. As concentrações detectadas variaram de $< 0,2$ a $4,80 \mu\text{g L}^{-1}$. O agrotóxico mais detectado nas amostras de água da chuva e de água potável foi o bentazon com frequência de 31% e 24%, respectivamente. O clomazone foi o segundo composto mais detectado nas amostras de água de chuva, na frequência de 8%. Esse foi detectado em 50% das regiões monitoradas. A deposição úmida dos agrotóxicos bentazon, clomazone e imazapic detectados nas amostras de água de chuva, provavelmente foi favorecida devido a solubilidades em água (570 , 1102 e 2230 mg L^{-1} , respectivamente) desses e consideráveis constantes de Henry ($7,11 \times 10^{-10}$, $4,15 \times 10^{-08}$ e $4,94 \times 10^{-15}$, respectivamente). Essas propriedades, embora não as caracterizem como moléculas voláteis, quando associadas à persistência no ambiente e às condições meteorológicas como pluviosidade, temperatura e ventos, podem aumentar a concentração na atmosfera. Uma vez na atmosfera podem ser carregadas a grandes distâncias até ser novamente depositadas, principalmente pela água da chuva, fato que explica a presença de agrotóxicos em água de chuva coletada no centro das cidades, distantes do local de aplicação. A contaminação da água potável se justifica porque na sua maioria, as lavouras de arroz estão localizadas em áreas de baixa altitude, geralmente às margens de córregos e outros mananciais de água que apresentam grande possibilidade de serem contaminados pelos agrotóxicos aplicados na cultura. Devido aos processos naturais de movimento das águas superficiais é provável que resíduos desses

produtos sejam transportados para mananciais hídricos importantes, como os que abastecem cidades, explicando a presença de muitos agrotóxicos utilizados nas lavouras de arroz em águas que servem como abastecimento doméstico. Tanto o bentazon, clomazone e imazapic foram detectados nas amostras de água de chuva e de água potável durante o período de monitoramento, o que demonstra o potencial de contaminação desses agrotóxicos. O bentazon é o herbicida com maior frequência e concentração nas amostras de água de chuva e potável avaliadas. A quantidade de amostras com detecção de herbicidas, tanto para água da chuva como para água potável, é maior na 2ª época de amostragem, ou seja, durante o período de cultivo do arroz.

Com intuito de prover informações sobre a distribuição de agrotóxicos e dinâmica na bacia Pantanal Nordeste (localizado no sul de Mato Grosso), Laabs et al. (2002) monitoraram 29 agrotóxicos e 3 metabolitos nas águas superficiais, sedimentos e águas pluviais da área de estudo durante a estação principal de aplicação. Em amostras ambientais, 19 agrotóxicos e 3 metabolitos 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 contaminada por compostos endosulfan, 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, β -endosulfan e ametryn. Em contraste, na água da chuva as quantidades foram substanciais de endosulfan, alacloro, metolachlor, trifluralina, monocrotofos e profenofos (concentrações máximas = $0,3 - 2,3 \mu\text{g L}^{-1}$) nas terras altas. Amostras de águas pluviais da planície tomadas à 75 km da área próxima aplicação continha 5 a 10 vezes menor concentração média de agrotóxicos do que nas terras altas. Taxas de deposição acumulada da soma de 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 de maior relevância na área de estudo em regiões tropicais do que a partir de regiões temperadas.

Rice et al. (2002) estudaram a perda e a volatilidade de seis agrotóxicos que foram medidos durante 20 dias após o tratamento de solo recém arado no Centro de pesquisa Agrícola de Beltsville. Espuma de poliuretano foram usadas para amostragem do ar. Amostra da superfície do solo (0-8 cm) foram coletadas em cada dia da coleta de amostragem de ar. A ordem das perdas de fluxo voláteis foi trifluralina > α -endosulfan >

clorpirifos > metolachloro > atrazina > β -endosulfan. As perdas variaram de 14,1% dos montantes aplicados de trifluralin a 2,5% de β -endosulfan. Os perfis de perdas diárias foram típicos daqueles observados para fluxo volátil de agrotóxicos a partir do solo úmido. Mesmo quando ocorreram chuvas do primeiro ao terceiro dia após o tratamento, a maioria das perdas ocorreu no prazo de 4 dias de tratamento. As perdas do solo, em geral, seguiram uma cinética de pseudo-primeira ordem, no entanto, a lixiviação devido a chuvas torrenciais causaram erros significativos nestes resultados.

Kuang et al. (2003) fizeram um estudo em Chesapeake Bay, o maior e mais biodiversificado estuário da América do Norte. Abriga mais de 3600 espécies de plantas, peixes e animais. Nas últimas décadas, o Chesapeake Bay sofreu graves declínios na qualidade da água e da produtividade. Devido a sua importância ecológica, econômica e cultural, ações regulatórias estão sendo implementadas para proteção do ar e qualidade da água. Chesapeake Bay é utilizado para práticas agrícolas, o que o torna vulnerável à enxurrada e deposição atmosférica de agrotóxicos. Áreas agrícolas e animais selvagens estão em estreita proximidade e devido aplicações de agrotóxicos podem contribuir para efeitos tóxicos sobre as espécies sensíveis de plantas e animais. Amostras de ar de alto volume ($n = 31$) e amostras de chuva baseadas em eventos ($n = 71$) foram coletadas a partir de um único local na bacia representando as condições regionais. Amostras de águas superficiais foram coletadas em oito estações em cinco ocasiões durante o ano 2000. O clortalonil, metolachlor, atrazina, simazina, endosulfan e clorpirifos foram frequentemente detectadas no ar e na chuva, com concentrações máximas durante o período em locais com plantações. A carga de deposição úmida para a bacia foi estimado em 150 ± 16 , 61 ± 7 e 51 ± 6 kg ano⁻¹ de clortalonil, metolachlor e atrazina, respectivamente. A carga de deposição úmida foi elevada em comparação com o uso anual estimado para clortalonil (13%) e endosulfan (14-90%). Fluxos de troca de gás líquido ar-água, para o metolachlor variaram de -44 ± 19 até $9,3 \pm 4,1$ ng m⁻² d⁻², onde valores negativos indicam a deposição líquida. A deposição úmida foi responsável por 3-20% da massa total de metolachloro no rio.

Moreira et al. (2012) analisaram a contaminação de águas superficiais e de chuvas por agrotóxicos em dois municípios do estado do Mato Grosso, Lucas do Rio Verde e Campo Verde, situados entre os maiores produtores de soja, milho e algodão do estado e do país. A metodologia analítica combinou o uso de técnicas cromatográficas em amostras de água superficial e de chuva com análises ecotoxicológicas do impacto da contaminação por

agrotóxicos sobre espécies bioindicadoras. Resultados das análises mostraram a presença de resíduos de diferentes agrotóxicos nas amostras de águas superficiais e de chuva coletadas nos dois municípios. A detecção de resíduos de agrotóxicos em mais da metade das amostras de águas de chuva coletadas nas duas cidades evidencia uma importante via de contaminação ambiental, caracterizada pela volatilização dos agrotóxicos utilizados no meio rural, transporte pelo vento e, por fim, precipitação. Os dados obtidos ao longo do estudo refletem não apenas a deposição úmida dos agrotóxicos volatilizados na atmosfera, como também o transporte desde as áreas de cultivo até as áreas urbanas e áreas não cultivadas. Tal fato é particularmente importante quando considera-se que, nessa região, situam-se três dos mais importantes biomas brasileiros: o Pantanal, a Floresta Amazônica e o Cerrado, que podem estar recebendo estes resíduos carreados pelos ventos e pelas chuvas. As vias de contaminação ambiental observada no estudo, representada pela volatilização de agrotóxicos usados nos processos agrícolas e sua precipitação através das chuvas, apontam, ainda, para a deterioração da água potável que, em algumas amostras, continha resíduos de agrotóxicos em concentrações superiores às recomendadas pela UE.

A volatilização pode ocorrer durante e após a aplicação, a partir da superfície das plantas, na superfície e na matriz do solo, assim como na superfície e na lâmina d'água. Além disso, as estimativas das concentrações ambientais têm de considerar os processos de transporte na atmosfera e a deposição no solo, na vegetação e nos corpos d'água (CARTER, 2000).

1.1.2.4 Sorção

Fenômeno físico-químico que ocorre naturalmente nos solos e refere-se a um processo de retenção de forma generalizada, pois não distingue processos específicos como adsorção, absorção e precipitação. Assim, a sorção de agrotóxicos no solo é um processo que diminui a degradação, a volatilização e lixiviação. As principais características do solo responsáveis pelo potencial de sorção são os teores de argila e, principalmente, o teor de matéria orgânica e pH da solução do solo para compostos ionizáveis (PRATA, 2002).

A sorção é um processo interfacial e refere-se à adesão ou atração de uma ou mais camadas iônicas ou moleculares para uma superfície. Os mecanismos de sorção dos agrotóxicos, por estes se tratarem de moléculas orgânicas nos mais variados arranjos, é bastante complexo. Forças físicas como pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals, forças eletrostáticas, ligações covalentes e interações hidrofóbicas são os principais mecanismos que podem contribuir com a sorção dos agrotóxicos. Estes mecanismos podem atuar concomitantemente na sorção de uma mesma molécula (SCHREIBER, 2012).

Com o objetivo de estudar, em Mato Grosso do Sul, a sorção do inseticida tiametoxam em duas profundidades (0-30 e 50-70 cm) nos solos Latossolo Vermelho Distroférico e Latossolo Vermelho Distrófico, com variação de matéria orgânica, nas diferentes profundidades, entre 3,34% a 1,13%, e 1,75% a 0,69%, respectivamente, Scorza Júnior & Regitano (2012) utilizaram o método da batelada. Observou-se bom ajuste dos dados ao modelo de Freundlich para ambas as profundidades e solos, obtendo-se coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,97 ($P < 0,05$). Os valores das constantes de equilíbrio de Freundlich (K_F) com seus erros padrões foram iguais a 1,18 ($\pm 0,03$) e 0,47 ($\pm 0,03$) mL g⁻¹ para as profundidades de 0-30 e 50-70 cm, respectivamente, em Dourados e 0,40 ($\pm 0,08$) e 0,15 ($\pm 0,01$) mL g⁻¹ para as profundidades de 0-30 e 50-70 cm, respectivamente, em Ponta Porã. Os valores do expoente N do modelo de Freundlich variaram de 0,60 a 0,87 em ambas as profundidades e solos estudados, indicando uma diminuição no grau de sorção com o aumento na concentração do tiametoxam no solo. Como a sorção do tiametoxam foi menor em Ponta Porã, o fato sugere que este ficou mais disponível na solução do solo para ser degradado. Na camada superficial (0-30 cm) se constatou, em ambos os solos, uma dissipação mais rápida do tiametoxam entre a aplicação e a primeira amostragem quando comparada com as outras datas de amostragem. Neste estudo, o tiametoxam revelou-se como agrotóxico com baixa sorção no perfil de ambos os solos estudados.

Para avaliação da sorção de fipronil e atrazina em solos utilizados na cultura da cana-de-açúcar em Mato Grosso do Sul, com textura e teores de matérias orgânicas contrastantes, Silva (2015) utilizou o método da batelada conforme o protocolo OECD 106. Os valores do coeficiente de sorção (K_d) variaram de 5,12 a 13,15 mL g⁻¹ para o fipronil e de 0,48 a 1,45 mL g⁻¹ para atrazina, indicando maior retenção de fipronil nos

solos. Os resíduos palha e torta de filtro aumentaram a sorção do fipronil, enquanto para atrazina todos os resíduos adicionados ao solo aumentaram a sorção.

Pereira-Junior et al. (2015) avaliaram a sorção dos herbicidas hexazinona e tebuthiuron em amostras de solo com e sem queima da palha. O Brasil é o maior produtor de cana do mundo em que hexazinona (3-ciclo-hexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4-diona) e tebuthiuron (1-(5-terc-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetilureia) são muito utilizados. A colheita da cana está mudando do sistema manual com a queima da palha para o sistema mecanizado, sem queima da palha. A falta de queima resulta em acúmulo de carbono orgânico do solo, principalmente em solos argilosos, o que afeta a disponibilidade e destino dos herbicidas. 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. O acúmulo de carbono orgânico no solo devido à palha no campo de afetou positivamente a sorção dos dois herbicidas, 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 dos agrotóxicos no solo 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 podem afetar 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 tempo de residência (28 dias) aumentou coeficientes de distribuição aparente de sorção (valores de $K_{d,app}$) de 1,2 a 2,3 vezes. A palha e cinzas resultaram em menor lixiviação de alacloro.

Singh et al. (2015) analisaram se a sorção-dessorção do insecticida fipronil é influenciada pelas propriedades do solo e variáveis, tais como pH, força iônica, temperatura, etc. No estudo, a sorção-dessorção de fipronil foi avaliada 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 a força iônica em cada um dos solos.

A dinâmica do agrotóxico no solo é governada pelo processo de sorção, o qual engloba os processos de retenção ou adsorção resultantes da interação entre a molécula do agrotóxico com as partículas coloidais do solo, podendo ser reversíveis ou não (SCHREIBER, 2012). A sorção representa um fator preponderante na disponibilidade desses compostos químicos, pois maior ou menor adsorção define seus efeitos ecotoxicológicos, toxicológicos, sua capacidade de biodegradação e transporte por lixiviação, escoamento superficial e volatilização.

1.1.2.5 Degradação

A degradação corresponde à transformação do agrotóxico em compostos não tóxicos, diminuindo sua concentração, permanência e persistência no solo. A degradação do agrotóxico no solo pode ocorrer de forma biológica e/ou química.

Refere-se a mudanças na natureza química da molécula por processos físicos (fotodecomposição), químicos (oxidação-redução, hidrólise, formação de sais insolúveis em água e complexos químicos) ou biológicos (degradação microbiológica). De modo geral, a degradação é fundamental para atenuação nos níveis de resíduos do agrotóxico no solo (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011).

A duração do efeito de um agrotóxico e sua permanência no meio ambiente estabelece a persistência desse composto, sendo esta influenciada pela sua estrutura química e pelas condições ambientes (HUZIWARA, 2015). Estudos de degradação são essenciais para a avaliação da persistência de agrotóxicos e seus produtos de degradação, pois permitem avaliar o risco potencial associado à exposição aos resíduos.

As propriedades físico-químicas do solo, tais como textura, conteúdo de matéria orgânica, atividade microbiana e pH são de grande importância no estudo da degradação de agrotóxicos no solo pois, de modo geral, todas essas propriedades influenciam a taxa de degradação de agrotóxicos no meio ambiente.

A degradação biótica ou biodegradação (processo biológico) ocorre pela ação do metabolismo de microrganismos, sendo esse o principal mecanismo de desaparecimento de agrotóxicos no solo (DAMIN, 2005). Normalmente, os microrganismos utilizam os agrotóxicos como fontes de carbono e de energia para o seu próprio desenvolvimento

(HUZIWARA, 2015). Os maiores grupos de microrganismos do solo são os actinomicetos, fungos e bactérias. As bactérias e os fungos são considerados os principais responsáveis pela transformação dos agrotóxicos no solo (GONÇALVEZ, 2007).

Vários processos são responsáveis por aumentar a atividade microbiana no solo, como a adição de matéria orgânica e fertilizantes, umidade, pH e temperatura do solo, aração profunda e a utilização de microrganismos adaptados (biorremediação) (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011).

Solos com maior teor de matéria orgânica proporcionam uma maior atividade biológica dos solos, o que possibilita uma degradação mais rápida dos agrotóxicos pela ação dos microrganismos (SILVA FILHO, 2009). Isso ocorre porque os microrganismos utilizam, para o seu próprio desenvolvimento e crescimento, o agrotóxico como fonte de carbono e energia (HUZIWARA, 2015).

O carbono orgânico é um referencial da atividade microbiana e da influência da cobertura vegetal na incorporação de produtos ao solo e, normalmente, pode ser relacionado com os parâmetros físicos do solo e sua resistência à erosão (SANTOS, 2007). Muitos fatores como condições ambientais, práticas de manejo agrícola, estrutura do solo, entre outros, afetam a atividade microbiana do solo.

Scorza Júnior & Franco (2013) realizaram um estudo para avaliar a influência da temperatura e umidade na degradação de fipronil nos solos Latossolo Vermelho Distroférico típico (LVdf) de textura argilosa e Neossolo Quartzarênico Órtico típico (RQo) no estado de Mato Grosso do Sul em condições de laboratório. Os solos (0-30 e 50-70 cm) foram incubados nas temperaturas de 30 e 40 °C e umidades de 50 e 80% da capacidade de campo. Amostras para análise dos resíduos de fipronil foram retiradas aos 0, 3, 10, 17, 24, 34 e 44 dias, sendo os dados das quantidades remanescentes em função do tempo ajustados aos modelos de cinética de primeira ordem e bifásico. O aumento da umidade e temperatura favoreceu a degradação do fipronil em ambos os solos. O modelo de cinética de primeira ordem mostrou-se superior ao bifásico para descrever a degradação do fipronil com valores de meia-vida entre 19 e 74 dias.

Li et al. (2015) realizaram um estudo na China para avaliar a dissipação de fipronil em plantações de amendoim e no solo. Os resultados demonstraram que a dissipação de fipronil foi mais rápida em plântulas de amendoim do que no solo, com valores de meia-vida <1 dia para plântulas de amendoim e de 32-57 dias no solo, dependendo do pH.

Bento et al. (2016) avaliaram a persistência do glifosato e ácido aminometilfosfônico (AMPA) em solo loesse (fértil e de coloração amarelada), sobre diferentes combinações de temperatura, umidade de solo e em condições de luz em Nagelbeek, na província de Limburgo, localizada no extremo sul do território dos Países Baixos. Amostras não estéreis e estéreis de solo foram inoculadas com 16 mg kg⁻¹ de glifosato, submetido a três teores de umidade (20% e 60% da capacidade de saturação), e incubadas durante 30 dias a 5°C e 30°C, sob condições escuras e claras. A dissipação do glifosato e de AMPA ocorreram principalmente pela atividade microbiana. 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. Os valores de meia-vida do glifosato variaram entre 1,5 e 53,5 dias, enquanto que os valores de DT90 variaram entre 8,0 e 280 dias, dependendo do tratamento. O AMPA persistiu mais tempo do que o glifosato no solo, com sua meia-vida a 30°C entre 26,4 e 44,5 dias, e a sua DT90 entre 87,8 e 148 dias. Os menores valores de DT50 / DT90 para ambos os compostos ocorreram a 30°C e sob condições ótimas de umidade/saturados, ao passo que a maior ocorreu a 5°C. Com a avaliação dos 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 são frios e secos pode levar a poluição do solo no local, com potenciais riscos para o ambiente e a saúde humana.

Camargo et al. (2013) estudaram a degradação de saflufenacil em solos com diferentes características de umidade. Quatro amostras foram coletadas em áreas de produção de arroz localizadas em Eagle Lake e Beaumont, no Texas, e em Crowley e Gilbert, Louisiana, por amostragem do horizonte superior do solo (camadas superiores de 15 cm). A extração por solvente acelerado (ASE), método analítico desenvolvido para realização do estudo resultou em recuperação superior a 80% para as combinações de solos e condições de umidade. A degradação do saflufenacil foi mais rápida em umidade próxima à capacidade de campo para todos os solos, com exceção do solo Morey. A meia-vida foi de 28,6, 15,0 e 23,1 dias, sob tratamentos de campo e 58,8, 36,9 e 79,7 em condições saturadas para Nada, Crowley e solos Gilbert, respectivamente. A meia-vida média entre solos foi de 59 e 33 dias para solos saturados e próximos à capacidade de campo, respectivamente. A persistência de saflufenacil no ambiente foi de 2-3 vezes maior

para a maioria dos solos estudados. O metabolismo anaeróbico resultou em degradação mais lenta de saflufenacil sob os tratamentos saturados. A informação disponível a partir da Environmental Protection Agency (EPA) mostra que saflufenacil tem uma meia-vida do solo aeróbia variando de 7 a 35 dias. Os resultados obtidos neste estudo para os tratamentos com umidade próximas à capacidade de campo de três das quatro amostras de solo corroborou esta afirmação, como a meia-vida de saflufenacil, que variou de 15 a 28,6 dias. No entanto, o solo Morey teve uma meia-vida mais longa (64 dias).

De forma geral, a degradação dos agrotóxicos, seja microbiológica ou química, é um importante mecanismo que tende a controlar a persistência, a atividade e a movimentação do agrotóxico no perfil do solo. A taxa de degradação dos agrotóxicos no solo, em parte, é função da estrutura da molécula, sendo influenciada pelos fatores do solo e clima, os quais variam de local para local e de ano para ano (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011).

1.1.3 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR AGROTÓXICOS

O modelo produtivo agrícola tem ocasionado um aumento na utilização de agrotóxicos com moléculas de ação biocida, tais como inseticidas, fungicidas, herbicidas e nematicidas, buscando o controle de insetos pragas, doenças e plantas invasoras que, inevitavelmente, causam danos econômicos nas lavouras (FILIZOLA et al., 2002).

O estudo de resíduos de agrotóxicos no ambiente requer conhecimentos sobre as propriedades físico-químicas das moléculas, as condições ambientais e os processos que governam o seu destino nos diferentes compartimentos. As principais propriedades físico-químicas dos agrotóxicos que afetam seu comportamento são: solubilidade em água, pressão de vapor, coeficiente de partição octanol-água, constante de ionização ácido ou base e constante da Lei de Henry (LAVORENTI et al., 2003). Com relação às condições do ambiente, destacam-se a temperatura, precipitação, tipo de solo, declive do terreno e ocorrência de ventos. O efeito e a magnitude decorrentes do uso de agrotóxicos no ambiente dependem basicamente dos processos de retenção, transporte e transformação que ocorrem em cada compartimento do sistema solo-água-planta-atmosfera.

A solubilidade em água é definida como a quantidade máxima da molécula pura que pode ser dissolvida em água. De forma geral, quanto maior a solubilidade, maior a tendência de ocorrer transporte no ambiente (LAVORENTI et al., 2003). A pressão de vapor é a medida de saturação em termos de concentração ou pressão de um soluto na fase gasosa responsável pelo processo de volatilização, ou seja, a contaminação do ar por agrotóxicos. A constante da Lei de Henry é definida pela partição ar-líquido ou vapor-líquido, sendo importante para determinar a volatilização de agrotóxicos quando dissolvidos em água. O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) mede o caráter hidrofóbico ou hidrofílico de uma molécula. Agrotóxicos lipofílicos ($\log K_{ow} > 4,0$) tendem a ser acumulados (sorvidos) em materiais lipídicos, como a matéria orgânica do solo, apresentando baixa mobilidade. Por outro lado, agrotóxicos hidrofílicos ($\log K_{ow} < 1,0$) são mais solúveis em água e, de forma geral, apresentam baixo potencial de sorção (LAVORENTI et al., 2003).

1.1.3.1 Contaminação do Solo

Os agrotóxicos são aplicados diretamente nas plantas ou no solo, e mesmo aqueles aplicados diretamente nas plantas têm como destino final o solo, sendo lavados das folhas por meio da ação da chuva ou da água de irrigação (SPADOTTO et al., 2010).

Nos sistemas agrícolas, o solo sofre influência direta da utilização de agrotóxicos nas culturas, principalmente em sistemas inadequados de cultivo de solo. A contaminação do solo e da água pode ser acentuada em áreas manejadas em sistema de preparo convencional, ou seja, em situações em que os solos são submetidos a preparos intensivos e manejados sem a presença de resíduos orgânicos na superfície (MERTEN & MINELLA, 2002). Nestas condições, o solo fica mais suscetível à degradação de sua estrutura e, conseqüentemente, à erosão e ao escoamento superficial.

O acúmulo de resíduos de agrotóxicos no solo ocorre nas camadas superficiais, as quais abrigam uma vasta biodiversidade de organismos responsáveis pela ciclagem de nutrientes e das quais as plantas retiram os nutrientes para o seu crescimento e desenvolvimento. No momento da utilização, os agrotóxicos podem ser depositados no solo por várias formas, sendo elas: a) pela aplicação direta do produto; b) através da

utilização de água contaminada para aplicação de produtos químicos ao solo; c) contaminação pelo contato do solo com embalagens contaminadas, depositadas indevidamente sem a realização da tríplice lavagem; d) contaminação através da deriva de produtos aplicados sobre as culturas; e) deposição sobre o solo devido à volatilização; f) pela contaminação do solo proveniente da dessecação de culturas de cobertura e sua posterior incorporação.

Os processos de retenção (sorção, absorção), transformação (decomposição, degradação) e transporte (deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial) determinam o destino, a persistência e a eficiência agronômica do agrotóxico no solo. O processo de retenção é o mecanismo pelo qual ocorre apreensão de uma molécula impedindo seu movimento no solo. O transporte e a degradação de agrotóxico no solo dependem diretamente das reações de sorção e desorção das partículas do solo, que ditam sua disponibilidade na solução do solo. A matéria orgânica é o principal constituinte do solo responsável pela formação de frações não-extraíveis de agrotóxicos, as quais são consideradas indisponíveis e, portanto, representam importante rota de dissipação do composto no solo (LAVORENTI et al., 2003).

Os principais mecanismos de transporte de agrotóxicos no solo envolvem a lixiviação (movimentação vertical), o escoamento superficial e a volatilização. O escoamento superficial, definido como a movimentação do agrotóxico ao longo da superfície do solo, favorece a contaminação das águas superficiais, pois o agrotóxico é carregado e adsorvido às partículas do solo erodido ou em solução. Este transporte depende de padrões de uso, condições climáticas e geografia.

Pose-Juan et al. (2015) em seus estudos fizeram avaliações espaciais e temporais de 17 agrotóxicos e alguns dos seus produtos de degradação em solos da região de La Rioja (Espanha). Os solos foram amostrados em março, junho e outubro de 2012, e os agrotóxicos foram selecionados entre aqueles previamente detectados em águas superficiais e subterrâneas da mesma área. Todos os agrotóxicos foram detectados em alguns dos solos nas três diferentes áreas de La Rioja em diferentes tempos de amostragem. Apenas o CGA-62826, metabólito de metalaxil, não foi detectado em nenhum dos solos amostrados em outubro. As concentrações mais elevadas foram determinadas para o metalaxil ($11,5 \mu\text{g kg}^{-1}$) e triadimenol ($26,1 \mu\text{g g}^{-1}$), o herbicida fluometuron ($174,6 \mu\text{g kg}^{-1}$) e terbutilazina ($403,3 \mu\text{g kg}^{-1}$), e o inseticida metoxifenoazida ($4,61 \mu\text{g kg}^{-1}$).

Enquanto a maior concentração total de agrotóxico foi detectada em março, o maior número de detecções positivas foi encontrado em junho (46 detecções), em oposição a 26 e 19 detecções em março e outubro, respectivamente. O estudo revelou uma utilização mais intensiva de herbicidas em março, enquanto o uso de inseticidas e fungicidas, provavelmente dependia das necessidades específicas das culturas e/ou o aparecimento de doenças. Os resultados são consistentes com os resíduos encontrados em águas da região, e destacaram a necessidade de implementar estratégias para a aplicação mais eficaz destes compostos para evitar o risco de contaminação da água.

Alonso et al. (2015) avaliaram os riscos ambientais e os efeitos dos metabólitos nos processos de sorção do solo. O efeito do tempo de incubação na sorção de indaziflam e os metabólitos indaziflam-triazinediamina (FDAT), indaziflam-triazina indanona (ITI) e indaziflam-ácido carboxílico (ICA) nos solos mollisol e oxisol. O solo mollisol sem tratamento com indaziflam foi recolhido em Rosemount, MN (44° 45' N, 93° 04' W) a partir de uma profundidade de 0-10 cm. Amostras do solo oxisol também sem tratamento com indaziflam foram coletadas em profundidades de 0-10 e 20-30 cm em Rio Verde – GO, Brasil (17° 47' S, 50° 58' W). Os solos foram tratados com indaziflam e metabólitos, incubados durante 112 dias e depois extraídos sequencialmente com 0,01 N CaCl₂, acetonitrilo-água (4:1) e acetonitrilo. Os coeficientes de absorção aparente ($K_{d,app}$) foram calculados com base nas concentrações do composto em solução e sorveram para o solo. As diminuições no total de substâncias químicas remanescentes foram devidas à mineralização e a formação de resíduos ligados. $K_{d,app}$ aumentaram os valores nas primeiras duas semanas de incubação, e depois tenderam a se equilibrar. Em média, a sorção seguiu ITI > indaziflam > ICA > FDAT. Observou-se um aumento significativo dos potenciais de sorção de compostos e formação de resíduos ligados com o aumento do tempo de incubação (especialmente nos primeiros 14 dias), o que diminuiria o potencial de mobilidade dessas moléculas no solo e, portanto, a possível contaminação do subterrâneo fontes de água.

Carbo et al. (2007) analisaram a sorção de acetamiprida, carbendazim, diuron e thiamethoxam em dois solos, oxisol e entisol, de Primavera do Leste, Mato Grosso. Para descrever o processo de sorção, foram realizados experimentos em lote. Modelos lineares e de isotermas de Freundlich foram utilizados para calcular os coeficientes K_d e K_f a partir de dados experimentais. Os valores de K_d foram utilizados para calcular o coeficiente de

partição normalizado para o carbono orgânico do solo (K_{oc}). Para os agrotóxicos acetamiprida, carbendazim, diuron e thiamethoxan os valores de K_{oc} (mL g^{-1}) variaram em ambos os solos de 98 – 3235, 1024 – 2644, 145 – 2631 e 104 – 2877, respectivamente. Dos agrotóxicos estudados, apenas o carbendazim apresentou correlação ($r^2 = 0,82$ e $p < 0,01$) com o teor de carbono orgânico do solo (OC). O acetamiprida e o tiametoxam apresentaram baixos coeficientes de sorção, representando um alto risco de contaminação da água superficial e subterrânea.

1.1.3.2 Contaminação da Água

A água é uma das vias primárias pelas quais os agrotóxicos são transportados dos locais que foram aplicados para outros compartimentos do ciclo hidrológico. Os contaminantes podem atingir as águas superficiais por meio do escoamento das águas da chuva e da irrigação; ou subterrâneas pela lixiviação no solo. Além disso, o solo representa uma fonte, da qual resíduos de agrotóxicos podem ser liberados para a atmosfera, águas subterrâneas e organismos vivos, uma vez que estes podem utilizar esses compostos como fonte de carbono (RIBEIRO & VIEIRA, 2010).

Nos ambientes aquáticos, os agrotóxicos podem sorver ao material particulado em suspensão, ser depositado ao fundo ou absorvido por organismos vivos, podendo então ser detoxificados ou acumulados. O transporte ocorre pela difusão nas correntes de água ou nos corpos dos organismos aquáticos, mas também podem retornar a atmosfera por volatilização. Existe uma interação contínua entre agrotóxicos-sedimentos-água, que é governada pelo movimento da água, turbulência do ar e temperatura. A degradação do agrotóxico na água também pode ocorrer por via química (fotólise e hidrólise) e/ou biológica.

As substâncias húmicas, sedimentos e materiais orgânicos particulados presentes na água podem promover a floculação e acúmulo de agrotóxicos, principalmente os hidrofóbicos, afetando negativamente seu transporte; enquanto que o carbono orgânico dissolvido tende a aumentar a solubilidade e, conseqüentemente, a lixiviação.

Apesar de alguns estudos mostrem que a presença de agrotóxicos utilizados na agricultura é de baixa porcentagem nas águas subterrâneas, produtos com alta mobilidade

no solo estão sendo detectados nestas águas subterrâneas principalmente nas zonas rurais, sendo responsáveis por contaminações tanto em animais como em humanos (DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 2001). Aproximadamente, um terço de todos os compostos orgânicos produzidos têm como destino final o meio ambiente, incluindo a água. Cerca de 800 compostos químicos, incluindo mais de 600 compostos orgânicos, muitos dos quais biologicamente ativos, têm sido detectados em amostras de água. Destes, 118 agentes químicos são considerados mundialmente como prioritários para efeito de controle ambiental (RIBEIRO & VIEIRA, 2010).

A preocupação com a contaminação de ambientes aquáticos aumenta principalmente quando a água é usada para o consumo humano. No Brasil, a Portaria 2914, de 2011 do Ministério da Saúde estabelece os limites máximos permitidos de agrotóxicos em água potável, porém, poucos ingredientes ativos estão listados na Norma. A Resolução nº 357, de 17/3/2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu limites máximos dos contaminantes em águas de acordo com a classificação em classes I e II (RIBEIRO & VIEIRA, 2010).

Dessa forma, a contaminação de um sistema hídrico não representa só a contaminação da água consumida pela população local, mas também a contaminação de toda a população abastecida por esta água contaminada.

Possavatz et al. (2014) realizaram um estudo para avaliar a contaminação por agrotóxicos em sedimento de fundo de rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. Para tanto, amostras de sedimento de fundo foram coletadas mensalmente entre agosto de 2011 a julho de 2012, para a determinação de atrazina, cipermetrina, clorpirifós, endossulfam (α , β e seu metabólito endossulfam sulfato), lambda-cialotrina, malationa, metolacloro, metribuzim, parationa metílica, permetrina e trifuralina no sedimento. Resíduos de agrotóxicos foram identificados em amostras coletadas de agosto a setembro de 2011 e janeiro, fevereiro, abril e julho de 2012, em concentrações variando de 5,7 a 79,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Embora a frequência de detecção tenha sido baixa, esses resultados indicam que há potencial de transporte de agrotóxicos usados na bacia do rio Cuiabá e seus tributários atingindo o Pantanal. A bacia hidrográfica do rio Cuiabá está localizada entre as coordenadas geográficas 14°18' e 17°00' de latitude Sul e 54°40' e 56°55' de longitude Oeste, no Estado do Mato Grosso, e seus principais afluentes são os rios: Marzagão, Manso, Acorizal, Coxipó-Açú, Coxipó, Coxipó-Mirim, Aricá Açú, Aricá Mirim, Mutum e

São Lourenço pela margem esquerda, e, pela margem direita, o Chiqueirão, Jangada, Espinheiro e Piraim (Mato Grosso, 2010). As nascentes dos rios Cuiabá e São Lourenço estão localizadas em áreas de Planalto enquanto seu exutório (ponto de menor altitude de uma bacia hidrográfica para onde converge todo escoamento superficial gerado no interior da bacia drenada por esse rio), no rio Paraguai, ocorre em área de planície, no Pantanal. Assim, essa bacia apresenta características tanto de rio de planalto como de planície, e as atividades desenvolvidas nas áreas mais altas podem causar impactos nas áreas baixas. Com relação à pluviosidade, que está fortemente relacionada ao transporte dos agrotóxicos pelo processo de lixiviação ou de escoamento superficial, a região caracteriza-se por possuir dois períodos bastante distintos. O período seco se estende de maio a setembro com precipitações mensais geralmente abaixo de 100 mm, enquanto entre 70% e 80% da precipitação são concentrados no período chuvoso entre os meses de novembro a abril. Os valores anuais médios totalizam entre mais do que 2000 mm em algumas áreas do Planalto e menos do que 1200 mm na parte baixa da bacia. As principais culturas na bacia estudada correspondem a soja, milho e algodão. De um total de 216 amostras, apenas 10 apresentaram contaminação com, pelo menos, um princípio ativo, em concentrações variando de 5,7 a 79,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$, sendo detectados clorpirifos, endossulfam (α e sulfato), λ -cialotrina, malationa, metolacoloro e permetrina. Embora a frequência de detecção tenha sido baixa, verificou-se a presença de resíduos de agrotóxicos em amostras correspondentes ao Pantanal. Conclui-se assim que há potencial para transporte de agrotóxicos para dentro do ambiente aquático na bacia do Rio Cuiabá mesmo que em concentrações e frequência de detecção baixas.

Stemppvoort et al. (2016) investigaram a ocorrência de resíduos de glifosato (glifosato e o seu metabolito AMPA) nas águas subterrâneas rasas em uma bacia dominada pela agricultura em Ontário, no Canadá. No geral, o glifosato e AMPA foram detectados em 10,5 e 5,0%, respectivamente, das amostras de água. As maiores concentrações foram em locais de terras altas (663 ng L^{-1} de glifosato, 698 ng L^{-1} de AMPA), aparentemente relacionados com aplicações localizadas. A maioria das detecções de glifosato em zonas úmidas foram >0,5 km de distância de possíveis áreas de aplicação, e, combinado com outros fatores, sugerem um mecanismo atmosférico de transporte e deposição.

Papadakis et al. (2015) fizeram um estudo de monitoramento de agrotóxicos em 10 lagos e 6 rios da Grécia, onde, no total, 416 amostras foram coletadas ao longo de um

período de amostragem de 1,5 anos compreendidos entre setembro de 1999 a fevereiro de 2001. Os resultados mostraram que os agrotóxicos metolachlor, prometrina, alacloro e molinato foram os mais frequentemente detectados com 29%, 12,5%, 12,5% e 10%, respectivamente. Eles também exibiram valores elevados de concentração, muitas vezes superior a 1 µg / L. As variações sazonais em concentrações de agrotóxicos medidos foram observadas em todos rios e lagos. As concentrações mais elevadas foram registradas durante o período de maio-junho, logo depois da aplicação dos mesmos. As concentrações de seis agrotóxicos estavam acima do limite máximo permitido de 0,1 µg / L. As concentrações médias anuais de clorpirifos etil (0,031 µg / L), dicofol (0,01 µg / L), dieldrin (0,02 µg / L) e endossulfan (0,065 µg / L) excederam os padrões ambientais de qualidade da Comunidade Europeia (EU), o que sugere as autoridades gregas a implantação de sistemas eficazes de gestão da poluição.

Na Espanha, Ccancapa et al. (2016) realizaram um estudo sobre a ocorrência de 50 agrotóxicos em água e sedimentos dos rios Turia e Júcar, por um período de dois anos consecutivos (2010/2011 e 2012/2013). O clorpirifos foi o mais frequente, enquanto imazalil, thiabendazole, tolclofos metilo, ethion e carbofuran foram aqueles encontrados em maiores concentrações. As partes mais poluídas dos rios foram às cabeceiras, o que poderia estar relacionado com as práticas agrícolas e precipitação do local. As variações temporais também indicaram uma forte relação das concentrações de agrotóxicos com hidrologia, mas em concentrações mais baixas. A avaliação de risco para biota aquática apontou que organofosforados e fungicidas são uma ameaça para os peixes e dáfnias, e herbicidas e fungicidas são os perigos para algas. Assim, o controle rigoroso das concentrações de agrotóxicos é importante para preservar ecossistemas aquáticos e a saúde. Os agrotóxicos foram encontrados em água e em concentrações mais elevadas do que nos sedimentos. Foi detectado também a presença de alguns agrotóxicos proibidos na UE.

Harnpicharnchai et al. (2013) avaliaram os resíduos de agrotóxicos em águas superficiais, solo e ar da Tailândia em 2010. As amostras foram coletadas em duas fases: Fase I no verão (nos meses de março a maio) e Fase II no inverno (no mês de outubro a dezembro). Um total de 150 amostras foram analisadas utilizando cromatografia gasosa com detector fotométrico de chama. Os resultados mostraram que dicrotofos, clorpirifos, profenofos e ethion foram encontrados nas concentrações mais elevadas no solo e com as mais baixas concentrações no ar. A maior concentração média encontrada no ar foi de 0,26

$\pm 0,27 \text{ mg} / \text{m}^3$ para clorpirifos no verão e $0,10 \pm 0,04 \text{ mg} / \text{m}^3$ para clorpirifos no inverno. Em amostras de águas superficiais, a maior média de concentração foi de $1,38 \pm 0,50 \text{ mg} / \text{L}$ para dicrotofos no verão e $0,36 \pm 0,43 \text{ mg} / \text{L}$ ethion no inverno. A mais alta concentração média em amostras de solo foi de $42,29 \pm 39 \text{ mg} / \text{kg}$ de ethion no verão e $90 \pm 24,16 \text{ mg} / \text{kg}$ no inverno.

1.1.3.3 Contaminação do Ar

Após a aplicação, os agrotóxicos podem atingir a atmosfera por deriva e/ou volatilização, na forma de gotas ou vapor. A deriva refere-se ao movimento de um agrotóxico no ar, durante ou após a aplicação, para um local diferente do proposto pelo seu uso. O método de aplicação e a formulação do produto, as práticas de manejo, a umidade e a temperatura do solo e da atmosfera e algumas propriedades físico-químicas do agrotóxico influenciam diretamente o potencial de deriva do produto. Já a volatilização refere-se ao processo pelo qual o produto, após atingir o solo e/ou a superfície da planta, é perdido para atmosfera. No ar, os agrotóxicos podem ser degradados, transportados e depositados. A deposição pode ser pela chuva ou pode ocorrer sorção às partículas em suspensão seguida de precipitação. Imediatamente após a aplicação, os agrotóxicos em fase gasosa podem estar sorvidos às partículas sólidas em suspensão ou dissolvidos no vapor d'água (KOSIKOWSKA et al., 2010). No ar, as moléculas de agrotóxicos na forma de gás ou de vapor podem ser transportadas por muitos quilômetros, atingindo áreas muito distantes da região de aplicação.

Meire et al. (2016) em seus estudos implantaram polietileno de baixa densidade (LDPE) com amostradores passivos em águas de superfície de terras altas e a atmosfera sobrejacente durante maio e junho de 2012, para determinar o transporte e as tendências de agrotóxicos organoclorados gasosos, conhecido pela sigla OCP (organochlorine pesticides, em inglês), livremente dissolvidos e ao longo do declive de altitude nas regiões de montanha no sul e sudeste do Brasil. Concentrações de OCP gasosos foram dominados pela hexaclorobenzeno ($3,0\text{-}29 \text{ pg m}^{-3}$) e endosulfans ($\Sigma = \alpha\text{-endosulfan} + \beta\text{-endosulfan} + \text{sulfato de endosulfan}, 170\text{-}260 \text{ pg m}^{-3}$). A presença de alguns agrotóxicos alvos nos lugares mais altos indica a sua eficiência de transporte em alta altitude a partir de fontes regionais.

A troca de ar-água indica que a deposição líquida é mais volátil do que as outras OCPs. Recentemente alguns foram proibidos (por exemplo, HCB, endosulfan) sobre montanhas brasileiras. Além disso, a exposição destes lugares para fluxos de ar continentais em grande escala com diferentes contribuições de origem pode explicar em parte a deposição atmosférica de OCP selecionado sobre as águas doces em lugares de montanhas tropicais e subtropicais no Brasil. Estes resultados, acompanhado das medições de amostragem de ar e águas, apontaram as entradas potenciais de fontes distantes de produtos químicos semi-voláteis para os dois locais de alta altitude.

1.1.4 AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DE AGROTÓXICOS

A avaliação de risco ambiental de agrotóxicos avalia a probabilidade de que um efeito ecológico adverso possa ocorrer, ou esteja ocorrendo, como resultado da exposição dos organismos a uma ou mais substâncias (RIBAS & MATSUMURA, 2009). Apesar deste processo ser um requerimento legal no Brasil desde 1996, o procedimento foi implementado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) somente em 2011.

No processo de registro, os agrotóxicos, para serem produzidos, exportados, importados, comercializados e utilizados devem ser previamente registrados em órgão federal, de acordo com as diretrizes e exigências dos órgãos federais responsáveis pelos setores da saúde, do meio ambiente e da agricultura. O IBAMA é o órgão responsável pela avaliação ambiental de todos os agrotóxicos registrados no Brasil.

A Lei 7.802/89, artigo 3º, parágrafo 6º, no Brasil, traz em seu corpo que é proibido o registro de agrotóxicos:

- a) Para os quais o Brasil não disponha de métodos para desativação de seus componentes, de modo a impedir que os seus resíduos remanescentes provoquem riscos ao meio ambiente e à saúde pública;
- b) para os quais não haja antídoto ou tratamento eficaz no Brasil;
- c) que revelem características teratogênicas, carcinogênicas ou mutagênicas, de acordo com os resultados atualizados de experiências da comunidade científica;

d) que provoquem distúrbios hormonais, danos ao aparelho reprodutor, de acordo com procedimentos e experiências atualizadas na comunidade científica;

e) que se revelem mais perigosos para o homem do que os testes de laboratório, com animais, tenham podido demonstrar, segundo critérios técnicos e científicos atualizados;

f) cujas características causem danos ao meio ambiente.

O processo de avaliação do risco ambiental de agrotóxicos no Brasil pode ser descrito em quatro etapas: 1. Coleta de informações; 2. Formulação do problema; 3. Análise de risco e 4. Caracterização do risco (Figura 4).

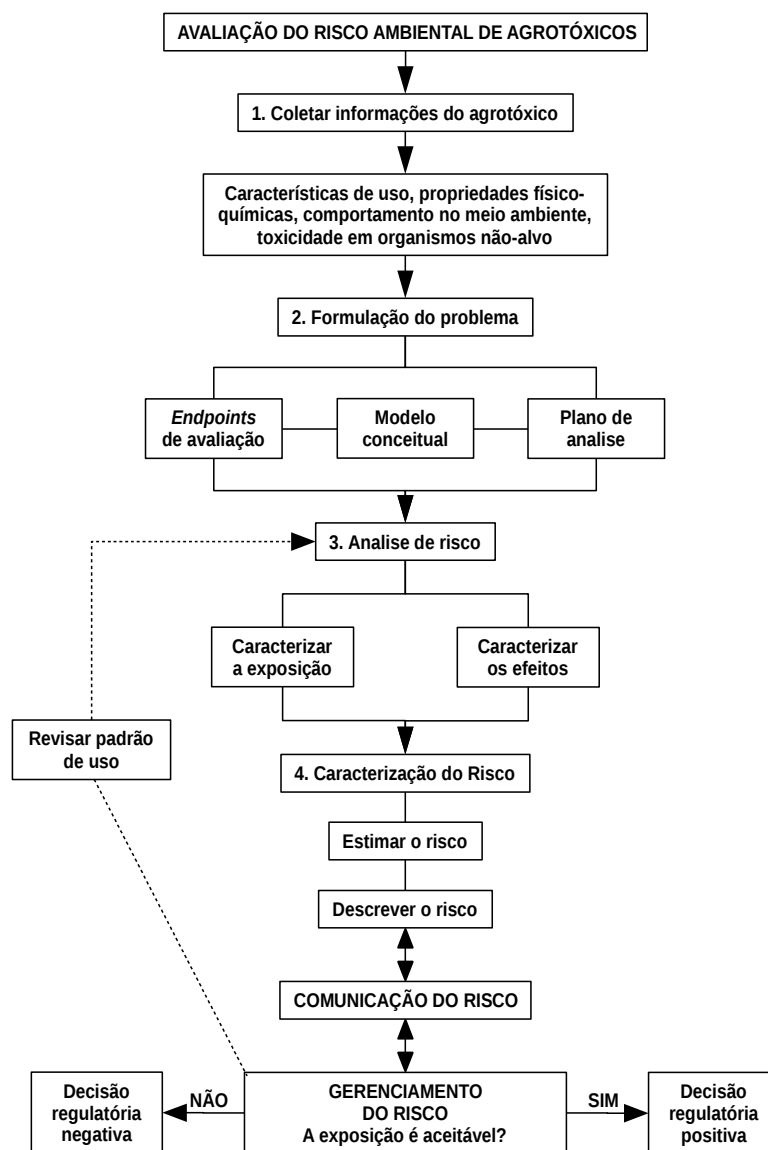


Figura 4: Avaliação de risco ambiental de agrotóxicos. Fonte: Rebelo & Caldas, 2014.

O resultado deste processo pode levar a ações de gerenciamento/mitigação de risco para a garantia do uso seguro dos agrotóxicos ou a não concessão do registro do produto. A avaliação de risco pode ser prospectiva ou retrospectiva e as descrições dos efeitos adversos podem variar de julgamentos qualitativos para probabilidades quantitativas. Os critérios usados para decidir sobre a aceitabilidade dos riscos ambientais causados pelos agrotóxicos, e os caminhos pelos quais os riscos são estimados variam largamente. De uma forma geral, esta aceitabilidade é determinada pelos gestores de risco, e visa balancear os benefícios e os riscos do uso destes produtos (REBELO, 2013).

Através da Lei Federal nº 7.802/89 ficou estabelecido que os agrotóxicos somente poderão ser produzidos, exportados, importados, comercializados e utilizados, se forem registrados de acordo com as diretrizes e exigências dos órgãos federais responsáveis pelos setores da saúde, do meio ambiente e da agricultura. Pelo Decreto nº 4.074/02, ficou definido ao Ministério do Meio Ambiente realizar a avaliação ambiental, dos agrotóxicos, estabelecendo suas classificações quanto ao potencial de periculosidade ambiental (PPA) e por meio do Decreto nº 6.099/07, foi delegada ao IBAMA, a competência para realizar a análise, registro e controle de agrotóxicos (IBAMA, 2016).

O sistema de classificação de PPA compreende os parâmetros transporte, persistência, bioconcentração e ecotoxicidade a diversos organismos. Para a avaliação, são considerados que cada parâmetro é classificado em função dos correspondentes resultados dos estudos físico-químicos e ecotoxicológicos. Os estudos que compõem esses parâmetros, após avaliados e validados pelo IBAMA, recebem classificação que variam de I a IV, conforme Tabela 1, sendo a menor classificação mais restritiva do ponto de vista ambiental (IBAMA, 1996).

Tabela 1: Classificação quanto ao Potencial de Periculosidade Ambiental – PPA.

CLASSE TOXICOLÓGICA	TOXICIDADE
I	Produto Altamente Perigoso
II	Produto Muito Perigoso
III	Produto Perigoso
IV	Produto Pouco Perigoso

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

A melhor forma de avaliação da exposição ambiental ao agrotóxico é a realização de estudos de monitoramento em campo bem delineados, com coletas frequentes e regulares, durante um longo período de tempo. Entretanto, esse processo requer tempo e recursos elevados para geração dos dados e obtenção das respostas.

Uma das soluções para avaliação do potencial dos riscos de agrotóxicos permitindo baixo custo e maior rapidez na obtenção dos resultados tem sido a técnica da modelagem matemática e simulação computacional. Essa técnica permite simular o comportamento dos agrotóxicos nas condições em que são aplicados, por meio de programas de computador, gerando informações sobre possíveis concentrações dos resíduos dos agrotóxicos no ambiente.

O uso de simuladores já é utilizado há muito tempo na Comunidade Europeia e nos Estados Unidos no processo de registro de agrotóxicos. Assim, o processo de avaliação do risco ambiental de um agrotóxico a ser introduzido no país torna-se mais seguro pela possibilidade de avaliar o seu comportamento em diferentes cenários de solo e clima nos locais onde serão realmente usados.

Na Europa, a European and Mediterranean Plant Protection Organisation desenvolveu guias de avaliação de risco ambiental de agrotóxicos com procedimentos flexíveis que podem ser adaptados para serem usados de acordo com as diferentes prioridades dos países-membros da comunidade europeia (REBELO, 2013). A Comunidade Europeia definiu, por meio da Directive 80/778/EEC, que a concentração máxima individual dos ingredientes ativos de agrotóxico não organoclorados deve ser inferior a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e a soma de todos os ingredientes ativos desses compostos não pode exceder a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas destinadas ao consumo humano (RIBEIRO & VIEIRA, 2010).

Na União Europeia (UE), cada país membro possui suas regulamentações próprias no que condiz aos agrotóxicos, mas há regulamentações em nível de bloco. Sua legislação foi atualizada sob princípios que concerne à questão ambiental, resultando na Estratégia Temática para uma Utilização Sustentável dos Agrotóxicos e na promulgação da Diretiva nº. 128/2009. Os EUA possuem uma estrutura legal mais antiga e completa acerca do uso e venda de agrotóxicos. Recentemente, o país submeteu quase a totalidade dos ingredientes ativos à reavaliação, resultando no cancelamento de muitas substâncias. Há evidências de

que esse processo tenha melhorado, por exemplo, a qualidade das águas no que se refere à concentração de agrotóxicos (ANDRADE, 2011).

O processo de registro de agrotóxicos na UE se opera pelo relatório de um dos países membros que representa os interessados para fins de aprovação do registro e o encaminha à Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (AESA). Então, uma avaliação de risco científica é conduzida, seguida da gestão de riscos coordenada pela Comissão Europeia, com a assistência dos países 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 países membros só podem autorizar produtos contendo tais ingredientes (EUROPEAN COMMISSION, 2009).

Atualmente, os EUA possuem o maior índice de produtividade agrícola do mundo, com um estreitamento da relação entre agricultura, indústria e alto uso de tecnologia. Seu sistema de registro e avaliação de agrotóxicos é complexo e inclui em suas fases o uso de programas de monitoramento para medir os índices de contaminação por agrotóxicos. No entanto, nos EUA, além da avaliação do risco ambiental, executá-se também uma avaliação de custo-benefício do uso de agrotóxicos.

1.1.5 USO DE SIMULADORES PARA ESTIMATIVAS DE CONCENTRAÇÕES AMBIENTAIS

A partir de estudos científicos sobre a dinâmica dos agrotóxicos no ambiente, foi possível modelar matematicamente seu comportamento, permitindo a simulação computacional.

A utilização de modelos matemáticos e/ou simuladores para avaliação do risco ambiental de agrotóxicos permite a economia de recursos financeiros para as empresas e governos, pois evita gastos com experimentação em laboratório e campo. Destaca-se também a grande economia de tempo, pois através do uso de simuladores, é possível verificar se um produto apresenta potencial de contaminação ao meio ambiente ou não em apenas alguns dias, enquanto se forem utilizados métodos convencionais esse tempo pode ser de anos. Desta forma, os simuladores se tornaram a alternativa mais viável na avaliação

de risco ambiental devido a grande diversidade de solo, clima e produtos existentes no mercado de agrotóxicos atual.

Na Europa e Estados Unidos, os simuladores já vem sendo utilizados desde a década de 80 para avaliação de risco ambiental de agrotóxicos. No Brasil, o uso destes ainda se apresenta tímido, apesar de já ser utilizado em algumas situações.

São muitos os simuladores do comportamento e destino ambiental de agrotóxicos que tem sido desenvolvidos e testados, como AGNPS (YOUNG et al., 1987); CMLS (NOFZIGER & HORNSBY, 1986); CREAMS (HEATWOLE et al., 1989b); GLEAMS (KNISEL et al., 1993a, 1993b); LEACHM (HUTSON & WAGENET, 1992); OPUS (FERREIRA & SMITH, 1992); PEARL (VAN DEN BERG et al., 2016); PRZM (YOUNG & FRY, 2014); SWAP (KROES et al., 2008) que têm sido aplicados para diferentes finalidades.

No Brasil, tem-se o ARAquá que gera estimativas das concentrações de agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas. O ARAquá foi desenvolvido pela Embrapa, com a participação de colaboradores da Faculdade de Tecnologia (Fatec) e da Faculdade de Ciências Agrônômicas (FCA) da Universidade Estadual Paulista (Unesp) de Botucatu (SP).

O simulador VARLEACH foi utilizado por Businelli et al. (2000) para avaliar o potencial de poluição das águas subterrâneas por alachor, atrazina, cynazina, linuron, simazina e terbutylazina, utilizados em culturas irrigadas de milho e não irrigadas de sorgo no Vale Po, na Itália. Os cenários foram um solo arenoso e um solo franco argiloso. As simulações geradas pelo VARLEACH revelaram que os três últimos podem ser usados em solo argiloso em cultura não irrigada de sorgo e cultura irrigada de milho, e que os três primeiros poderiam ser usados sem riscos apenas em cultura não irrigada e solo franco argiloso. Os autores sugeriram que as autoridades responsáveis utilizassem os resultados obtidos com o simulador para controlar o uso indiscriminado desses produtos (MANTOVANI, 2007).

O movimento da atrazina no solo por meio de simulação com o software CMLS foi avaliado por Cerdeira et al. (2005) com o objetivo de verificar o potencial de lixiviação desse agrotóxico em área de recarga de aquífero Guarani, o maior e mais importante lençol de água subterrânea de toda a região centro-sul do Brasil. Observaram que a atrazina não apresentou tendências de alcançar profundidades que pudessem comprometer a qualidade do corpo de água subterrâneo após 4 anos, considerando uma única aplicação anual.

Porém, verificaram a existência do potencial de contato da atrazina em áreas com lençóis freáticos próximos da superfície do solo onde há a predominância de Neossolo Quartzarênico, situação essa favorável ao processo de lixiviação.

Na bacia do Rio Dourados, Mato Grosso do Sul, Scorza Júnior & Silva (2006) utilizaram o simulador PEARL para avaliar a lixiviação dos principais agrotóxicos usados na região e identificar áreas com maior vulnerabilidade à contaminação de águas subterrâneas. Neste estudo, os agrotóxicos que apresentaram maior potencial de contaminação foram bentazona, imazetapir, fomesafen, 2,4-D, metamidofos, imazaquin, tiodicarbe e monocrotofos. O solo Argissolo mostrou-se mais vulnerável à contaminação das águas subterrâneas quando comparado ao Latossolo.

O PEARL foi também utilizado em um outro estudo que avaliou o potencial de lixiviação do inseticida tiametoxam em solo na cultura de soja em Dourados, Mato Grosso do Sul. Como primeira alternativa de calibração do modelo, usou-se os valores de meia-vida do tiametoxam utilizando-se as concentrações totais no perfil do solo conforme as datas de amostragem. Esse procedimento resultou em decréscimo no valor de meia-vida, que foi satisfatório para descrever a rápida dissipação desse agrotóxico logo após a aplicação, porém não foi coerente para descrever a taxa de degradação do tiametoxam observada no campo para as outras datas de amostragem. A alternativa encontrada foi assumir uma menor dose aplicada para compensar a rápida dissipação, possivelmente devido à volatilização do produto, a qual não é prevista no modelo (REBELO & CALDAS, 2014).

A lixiviação do tiametoxam foi testada também pelo simulador MACRO por Castro et al. (2007) em duas classes de solo brasileiro, Latossolo Vermelho acriférico típico (LVwf) e Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico. As simulações foram comparadas a dados experimentais de lixiviação durante duas estações chuvosas. Houve uma superestimativa da lixiviação para a profundidade de 0,45 m do LVwf entre 150 e 250 dias após a aplicação do produto (período seco) como consequência do maior fluxo de água simulado. O potencial de lixiviação foi subestimado para a profundidade de 0,9 m para os dois solos no primeiro período de chuva. Os resultados encontrados evidenciaram alto potencial de utilização do simulador MACRO como uma ferramenta para avaliação dos riscos de contaminação de águas subterrâneas com resíduos, nos solos estudados.

O software ARAquá foi estudado por Moraes & Spadotto (2011) para obter as estimativas de concentração do ingrediente ativo atrazina em água subterrânea, em área de cultivo de milho, com e sem irrigação, sendo comparado o valor estimado com o padrão de potabilidade para o referido agrotóxico. A atrazina apresentou baixa concentração estimada na água subterrânea considerando dois solos (Latosolo argiloso e Argissolo), com ou sem irrigação. Porém, a aplicação da atrazina em um Latossolo argiloso, especialmente com irrigação, apresentou maior potencial de lixiviação, comparado ao Argissolo sob a mesma condição. Esse resultado é devido à diferença do conteúdo de carbono orgânico entre os solos. O Argissolo, quando comparado ao Latossolo Argiloso, possui conteúdo maior de carbono orgânico, o que resulta em uma maior adsorção da atrazina e, conseqüentemente, maior retenção dessa no perfil do solo. Em relação à situação da irrigação, quando essa é considerada, há a ocorrência de maior recarga hídrica, promovendo maior mobilidade da atrazina no do solo. Considerando ambos os solos, com e sem irrigação, a atrazina apresentou níveis aceitáveis para a potabilidade de água.

Moraes & Spadotto (2011) estimaram as concentrações de glifosato e de seu principal metabólito, o AMPA ou ácido aminometilfosfônico, em água subterrânea em cenário crítico, comparando-as com padrões de potabilidade da água. As simulações foram realizadas com o software ARAquá considerando um solo Neossolo Quartzarênico. Notou-se que a estimativa de concentração do glifosato foi muito baixa. Isso se deve ao fato do glifosato apresentar um coeficiente de sorção para carbono orgânico (K_{oc}) alto e uma taxa de degradação no solo elevada, o que restringe a sua mobilidade. Com relação ao AMPA, a concentração na água subterrânea também foi baixa, ainda menor que a do glifosato.

Houbraken et al. (2015) avaliaram a taxa e extensão da volatilização de dez agrotóxicos (e-dimetomorfe, z-Dimetomorfe, propizamida, clorotalonil, tolilfluanida, ciprodinil, trifloxistrobina, diflufenican, pirimetanil e fluazinam) após a aplicação em gramados e nas culturas de batata e cevada. As dimensões do campo para cada cultura foram de 40 m de comprimento e 27 m de largura (0,108 ha), e a altura foi de 0,50 m para todas as três culturas. Em oito dos dez agrotóxicos, as taxas de volatilização modeladas com PEARL (avaliação de emissão de agrotóxicos em escalas regional e local) corresponderam com as taxas modeladas com ADMS (Sistema de Modelização de Dispersão Atmosférica). Para os outros agrotóxicos, foram encontradas grandes diferenças entre os modelos. A formulação pode afetar o potencial de volatilização de agrotóxicos. A

maior umidade da folha aumentou a volatilização de propizamida e trifloxistrobina no final do julgamento do campo. A confiabilidade dos parâmetros de entrada de agrotóxicos, em especial a pressão de vapor, é discutida.

Estes et al. (2015) publicaram um estudo de comparação dos modelos de simulação SCI-GROW e PRZM na medição da concentração de agrotóxicos em águas subterrâneas, utilizando 66 agrotóxicos diferentes. Os resultados da modelagem foram gerados usando SCI-GROW e PRZM, com valores dos parâmetros de destino ambiental atribuído de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA). O SCI-GROW estimou concentrações de águas subterrâneas geralmente muito próximos dos valores observados para todos os agrotóxicos. O PRZM não previu o avanço nas águas subterrâneas por agrotóxicos com os valores de $K_{OC} > 1000 \text{ L kg}^{-1}$. Com base nas comparações em relação à avaliação da qualidade da água do Serviço Geológico dos Estados Unidos (NAWQA), nas concentrações de água subterrânea, 27,3% dos agrotóxicos tinham sido previsto pelo PRZM com concentrações médias de 1 ppb. PRZM superestimou as concentrações de 64% dos agrotóxicos simulados, com 46% dos agrotóxicos superestimados em mais de 100 ppb.

Malone et al. (2014) fizeram um estudo sobre os efeitos do preparo do solo e aplicação no transporte de atrazina via drenagem subterrânea, avaliando o RZWQM através de um estudo de campo de seis anos. As concentrações observadas e simuladas médias anuais de atrazina, no fluxo de drenagem subterrânea em área com plantio direto foram de 3,7 e 3,2 g / L, respectivamente, para altas doses de atrazina, e 0,8 e 0,9 g / L, respectivamente para baixas doses de atrazina. Os resultados deste estudo, sugerem que RZWQM pode gerar simulações realistas de transporte de agrotóxicos para drenos subterrâneos sob sistemas de diferentes preparos.

Marín-Benito et al. (2014) fizeram um estudo de comparação de três modelos para lixiviação: PRZM, PEARL e MACRO, para descrever a lixiviação dos agrotóxicos s-metolaclo e mesotriona em um sistema de monocultura de milho em Toulouse, na França. Os modelos foram parametrizados com dados de campo, de laboratório e de literatura. Os modelos foram avaliados e comparados usando o potencial da água do solo, teor de água no solo e temperatura do solo. Após a calibração, a comparação dos resultados obtidos pelos três modelos, o PRZM não foi capaz de simular adequadamente a dinâmica da água no perfil do solo, já o PEARL e MACRO simularam muito bem o potencial da

água no solo observada e o conteúdo volumétrico de água nas três profundidades durante os diferentes períodos. Os modelos foram capazes de simular a lixiviação de agrotóxicos a 1 m profundidade no tempo. Algumas discrepâncias ainda puderam ser notadas, provavelmente ligada às dificuldades em descrever dinâmica de fluxo de água. Em geral, PRZM previu as concentrações mais elevadas para ambos agrotóxicos lixiviados, enquanto as simuladas das concentrações de agrotóxicos observadas pelo PEARL foram melhor do que MACRO e PRZM.

Devido à complexidade do movimento de agrotóxicos em solos, em virtude do envolvimento de muitos fatores como clima, temperatura, tipo de solo, tipo de cultura, estes processos devem ser integrados na construção dos simuladores. De maneira geral, os simuladores de lixiviação apesar de em algumas situações superestimarem e em outras subestimarem os resultados obtidos em nível de campo, eles vem apresentando um resultado razoável e corroborando para as avaliações da exposição ambiental de agrotóxicos.

1.1.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALONSO D.G.; OLIVEIRA, R.S.; HALL K.E.; KOSKINEN W.C.; CONSTANTIN J.; MISLANKAR S. **Changes in sorption of indaziflam and three transformation products in soil with aging**. Geoderma. 239–240:250–256. 2015.
- ANDRADE, André Santana et al. **Potencial de lixiviação de herbicidas em solos agrícolas na região do Alto Paranaíba (MG)**. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, [S.l.], v. 21, dez. 2011. ISSN 0103-7277. Disponível em: <<http://revistas.ufpr.br/pesticidas/article/view/25848/17241>>. Acesso em: 10 mai. 2016.
- ARMAS, E. D. et al. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, v. 28, n. 06, p. 975-982, 2005.
- BAHIA, V.G.; CURI, N.; CARMO, D.N. **Fundamentos de erosão do solo (tipos, formas mecanismos, fatores determinantes e controle)**. Informe Agropecuário, v.176, n.16, p.25-31. 1992.
- BENTO, Célia P. M. et al. **Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness**. Science of the Total Environment 572, 301–311. 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. Ministério do Meio Ambiente (MMA). **Agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em: 24 de abril de 2016.
- BRITTO, Fábio Brandão et al. Herbicidas no alto rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Rev. Ciênc. Agron.**, Fortaleza, v. 43, n. 2, p. 390-398, junho 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-66902012000200024&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 6 de maio de 2016.
- BRUM, Camila Souza. **Degradação do herbicida sulfentrazone em dois solos de Mato Grosso do Sul**. Dourados, MS: UEMS, 2012. 76p.; 30cm. Dissertação (Mestrado) – Recursos Naturais – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2012. Orientador: Prof. Dr. Rômulo Penna Scorza Júnior.

- BUSINELLI, M.; MARINI, M.; BUSINELLI, D. & GIGLIOTTI, G. **Transport to groundwater of six commonly used herbicides: a prediction for two Italian scenarios**. *Pest Management Science*, v.56, p. 181-188, 2000.
- CAMARGO, Edinaldo R. et al. **Soil residue analysis and degradation of saflufenacil as affected by moisture content and soil characteristics**. *Pest Manag Sci* 69, 1291–1297. 2013.
- CARBO L. et al. **Acetamiprid, carbendazim, diuron and thiamethoxam sorption in two Brazilian tropical soils**. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. v. 42, p. 499-507. 2007.
- CARTER, A. D. **Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes**. *Weed Research*, v. 40; p. 113-122. 2000.
- CARVALHO, D. F.; SILVA, L. D. B. **Escoamento superficial**. In: _____. *Hidrologia*. Rio de Janeiro: UFRRJ, 2006. p. 95-115.
- CASTRO, N. R. A. et al. **Avaliação do simulador macro (versão 5.0) para predição da lixiviação do inseticida tiametoxam em duas classes de solos**. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, [S.l.], v. 16, mar. 2007. ISSN 0103-7277. Disponível em: <<http://revistas.ufpr.br/pesticidas/article/view/7474/5475>>. Acesso em: 10 de abril de 2016.
- 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* 540, 200-210. 2016.
- CERDEIRA, A. L. et al. **Lixiviação de atrazina em solo em área de recarga do Aquífero Guarani**. *Rbherbicidas*, [s.l.], v. 4, n. 2, p.92-101, 10 ago. 2005. *Revista Brasileira de Herbicidas*. DOI: 10.7824/rbh.v4i2.29.
- 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>. 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 Manag Sci* 68:16–30. 2012.
- DAMIN, V. **Biodegradação, sorção e dessorção do herbicida 14C-Diuron em dois Latossolos tratados com lodo de esgoto**. 2005. 71p. Dissertação

(Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba-SP, 2005.

DORES, Eliana Freire Gaspar de Carvalho; DE-LAMONICA-FREIRE, Ermelinda Maria. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 27-36, Feb. 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000100007&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 06 de janeiro de 2016.

DUSEK, J.; SANDA, M.; LOOB, B.; RAY, C. **Field leaching of pesticides at five test sites in Hawaii: study description and results**. Pest Management Science, Sussex-UK, v. 66, n. 6, p. 596–611. 2010.

ESTES, Tammara L.; PAI, Naresh.; WINCHELL, Michael F. **Comparison of predicted pesticide concentrations in groundwater from SCI-GROW and PRZM-GW models with historical monitoring data**. Pest Manag Sci 72(6), 1187-201. 2016.

EUROPEAN COMMISSION. Directorate-General for Health and Consumers. **European Union on Pesticides: our food has become greener**. Bruxelas, mar. 2009. Disponível em: <<http://www.efsa.europa.eu/>>. Acesso em: 10 julho de 2016.

FERREIRA, V.A.; SMITH, R. E. **Opus: An Integrated Simulation Model for Transport of Nonpoint-Source Pollutants at the Field Scale**. Usermanual. v.2. 200p. Washington: USDA-ARS. 1992.

FILIZOLA, H.F.; FERRACINI, V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F.; FERREIRA, C.J.A. **Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.37, n.5, p.659-667, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/pab/v37n5/9535.pdf>>. Acesso em 16 de abril de 2016.

FREIXO, João L.; SILVA, Diego B. da; DORES, Eliana F. G. de C. e VILLA, Ricardo D. **Câmara de volatilização: uma alternativa para avaliação da eficiência de amostragem de α - e β -endossulfam em fase gasosa**. Quím. Nova [online]. 2013, vol.36, n.7, pp.1038-1043. ISSN 0100-4042.

GEBLER, L.; SPADOTTO, C. A. **Comportamento Ambiental dos herbicidas**. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. Manual de manejo e controle de plantas daninhas. Bento Gonçalves-RS: Embrapa Uva e Vinho, 2004. p. 58-87.

- 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 Pollut.* 225, 19–35. 2014.
- GONÇALVES, F. F. **Estudo de métodos empregando HPLC-DAD e LC-MS/MS para determinação de resíduos de herbicidas em água e solo do cultivo do arroz irrigado.** 2007. 120p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2007. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp025227.pdf>. Acesso em 05 de abril de 2016.
- HARNPICHARNCHAI, 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* 44, 1088–1097. 2013.
- HEATWOLE, C.D.; CAMPBELL, K.L.; BOTTCHEER, A.B. **CREAMS-WT: user's manual.** Gainesville: University of Florida, Agricultural Engineering Department. 1989.
- HOUBRAKEN, Michael; BERG, Frederik Van Den; ELLIS, Clare M. Butler; DEKEYSER, Donald; NUYTTENS, David; Schampheleire, Mieke De; SPANOGHE, Pieter. **Volatilisation of pesticides under field conditions: inverse modelling and pesticide fate models.** *Pest Manag Sci.* 2015.
- HUTSON, J. L.; WAGENET, R. J. LEACHM: **Leaching Estimation and Chemistry Model: A Process Based Model Water and Solute Movement, Transformations, Plant Uptake and Chemical Reactions in the Unsaturated Zone. Version 3.0.** Department of Soil, Crop and Atmospheric Sciences. Research series, 93 -3. New York: Cornell University, Ithaca. 1992.
- HUZIWARA, Eurico, D.Sc.; **Dinâmica espacial do banco de sementes de plantas daninhas e da fauna edáfica em áreas de cana-de-açúcar.** Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Outubro de 2015. Prof. orientador: Silvério de Paiva Freitas.
- IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) de Agrotóxicos e Afins.** Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/qualidade-ambiental/avaliacao-do-potencial-de-periculosidade-ambiental-ppa>. Acesso em: 30 ago. 2016.
- IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Portaria normativa nº 84, de 15 de outubro de 1996.** Diário Oficial da União, 23 de outubro de 1996.

- KNISEL, W.G.; DAVIS, F.M.; LEONARD, R.A.; NICKS, A.D. **GLEAMS version 2.1, part III: user manual**. Tifton: USDA-ARS: Southeast Watershed Research Laboratory. 1993.
- KOSIKOWSKA, M.; BIZIUK, M. **Review of the determination of pesticide residues in ambient air**. Trends in Analytical Chemistry. v. 29, n. 9, p.1064-1072. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993610001913>>. Acesso em 5 de janeiro de 2016.
- KROES, J.G.; VAN DAM, J.C.; GROENENDIJK, P.; HENDRIKS, R.F.A.; JACOBS, C.M.J. **SWAP version 3.2. Theory description and user manual**. Alterra report, 1649. 2008.
- KUANG, Zhihua; MCCONNELL, Laura L.; TORRENTS, Alba; MERITT, Donald, TOBASH, Stephanie. Atmospheric deposition of pesticides to an agricultural watershed of the Chesapeake Bay. **J Environ Qual** 32. 2003.
- LAABS, V. et al. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern pantanal basin, Brazil. **Journal of Environmental Quality**, v.31, p.1636-1648, 2002.
- LAVORENTI, A.; PRATA, F. & REGITANO, J.B. **Comportamento de pesticidas em solos – Fundamentos**. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S. & ALVAREZ V., V.H., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3. p.335-400. Disponível em: <http://ce.esalq.usp.br/arquimedes/Comp_pest_solos_fund.pdf>. Acesso em 05 de maio de 2016.
- LI, Minghui; LI, Puyu; WANG, Lin; FENG, Mengyuan; HAN, Lijun. **Determination and Dissipation of Fipronil and Its Metabolites in Peanut and Soil**. Journal of Agricultural and Food Chemistry 63 (18), 4435-4443. 2015.
- LOURENÇATO, L. F. **Potencial de contaminação de águas superficiais por agrotóxicos na microbacia hidrográfica do Campestre, Colombo, PR**. 2010. 48p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Pedologia e Manejo do Solo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2010.
- 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, 409(11), 2317-2324. 2011.

- MALONE, R. W.; NOLANB, B. T.; MAC, L.; KANWAR, R. S.; PEDERSON, C.; HEILMANE, 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* 132, 10–22. 2014.
- MANTOVANI, Edemir Celso. **Modelagem de lixiviação do herbicida picloram através de lisímetro de drenagem sob vegetação de *Brachiaria decumbens*.** Campinas, SP: [s.n.], 2007. Orientadores: Luiz Lonardon Foloni Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.
- MARÍN-BENITO, J. M. et al. **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*, n. 499, p. 533-545. 2014.
- MEIRE, R. O.; KHAIRY, M.; TARGINO, A. C.; GALVÃO, P. M. A.; TORRES, J. P. M.; MALM, O.; LOHMANN, R. **Use of passive samplers to detect organochlorine pesticides in air and water at wetland mountain region sites (S-SE Brazil).** *Chemosphere*, v. 144, p. 2175-2182, 2016.
- MENDES, K. F.; INOUE, M. H.; GOULART, B. F.; 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 Pollut* 227, 268. 2016.
- MENEZES, C. T. **Método para priorização de ações de vigilância da presença de agrotóxicos em águas superficiais: um estudo em Minas Gerais.** 2006. 117p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de Pósgraduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2006.
- MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. **Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para sobrevivência futura.** *Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável*, Porto Alegre, v. 3, n. 4, p. 33-38, out./dez. 2002.
- MONQUERO, P.A. et al. **Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfentrazone e imazapic.** *Planta daninha*, Viçosa, v. 28, n. 1, p. 185-195, 2010. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-83582010000100022&lng=en&nrm=iso. Acesso em 06 de maio de 2016
- MORAES, D. A. C.; SPADOTTO, A. C. **Estimativas de Concentrações de Glyphosate e AMPA em Água Subterrânea em Cenário Crítico e Comparação com Padrões de Potabilidade.** In: III Simpósio Internacional sobre Glyphosate – Uso Sustentável, 2011, Botucatu. III Simpósio

Internacional sobre Glyphosate – Uso Sustentável – Trabalhos Científicos. Botucatu: FEPAF, 2011b. p. 393-395.

- MOREIRA, Josino Costa et al. **Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso**. Ciênc. saúde coletiva, Rio de Janeiro, v. 17, n. 6, p. 1557-1568, Jun. 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-81232012000600019&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 10 de agosto de 2016.
- MOSCHET, Christoph; WITTMER, Irene; SIMOVIC, Jelena; JUNGHANS, Marion; PIAZZOLI, Alessandro; SINGER, Heinz; STAMM, Christian; LEU, Christian; HOLLENDER, Juliane. **How a Complete Pesticide Screening Changes the Assessment of Surface Water Quality**. Environ. Sci. Technol. 48 (10), pp 5423–5432. 2014.
- NOFZIGER, D.L.;HORNSBY, A.G. **A micro computer-based management tool for chemical movement in soil**. Applied Agricultural Research, v. 1, p. 50-56. 1986.
- NOGUEIRA, Elisângela N. et al. **Currently used pesticides in water matrices in Central-Western Brazil**. J. Braz. Chem. Soc., São Paulo, v. 23, n. 8, p. 1476-1487, Aug. 2012. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532012000800010&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 10 de agosto de 2016.
- OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; REGITANO, J. B. **Dinâmica de pesticidas no solo**. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). Química e mineralogia do solo. Viçosa-MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 187-248. 2009.
- OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. **Comportamento dos herbicidas no ambiente**. In: OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Ed.). Biologia e manejo de plantas daninhas. Curitiba-PR: Omnipax, 2011. p. 263-304. Disponível em: <<http://www.lpv.esalq.usp.br/lpv671/Leitura%2025%20-%20Comportamento%20dos%20herbicidas%20no%20solo.pdf>>. Acesso em 24 de abril de 2016.
- PAPADAKIS E. N.; VRYZAS Z.; KOTOPOULOU A.; KINTZIKOGLU K.; MAKRIS 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, 116, 1–9. 2015.
- PASSOS, A.B.R.J., FREITAS, M.A.M., GONÇALVES, V.A. et al. Leaching of sulfentrazone in soils of reforestation in Brazil. **Environ Earth Sci**. Volume 74, Issue 2, pp 1211–1215. 2015.

- PEREIRA-JUNIOR, E.V. et al. **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 Part B, v.50, p.238-246. 2015.
- PORTILHO, Irzo Isaac Rosa; SCORZA JÚNIOR, Rômulo Penna; CARVALHO DORES, Eliana Freire Gaspar de. **Determinação de resíduos dos agrotóxicos tiametoxam, bifentrina e permetrina em amostras de solo.** Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, [S.l.], v. 24, ISSN 0103-7277.dez. 2014. Disponível em: <<http://revistas.ufpr.br/pesticidas/article/view/39009>>. Acesso em 10 de maio de 2016.
- POSE-JUAN, Eva et al. **Pesticide residues in vineyard soils from Spain: Spatial and temporal distributions.** Science of The Total Environment, v. 514, p. 351-358, 2015.
- POSSAVATZ, Juliana; ZEILHOFER, Peter; PINTO, Alicio Alves; DORES, Eliana Freire Gaspar de Carvalho; TIVES, André Luiz. **Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso Brasil.** Rev. Ambient. Água vol. 9 n. 1, Taubaté. Jan./Mar. 2014.
- PRATA, Fábio. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de Atrazina.** Piracicaba, 2002. 149 p. Tese (doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2002.
- QUEIROZ, G. M. P.; SILVA, M. R.; BIANCO, R. J. F. **Transporte de Glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola.** Química Nova. 34, 2, 190 – 195. 2011.
- 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).** Brasília, 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade de Brasília.
- REBELO, Rafaela Maciel. CALDAS, Eloisa Dutra. **Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos.** Quim. Nova, Vol. 37, No. 7, 1199-1208, 2014. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v37n7/v37n7a16.pdf>>. Acesso em 02 de agosto de 2016.
- RIBAS, Priscila Pauly, MATSUMURA, Aida Terezinha Santos. **A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente** Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 10, n. 14, p. 149-158. jul./dez. 2009.
- RIBEIRO, Deise Helena Baggio; VIEIRA, Eliane. **Avaliação do potencial de impacto dos agrotóxicos no meio ambiente.** Centro de P&D de Proteção Ambiental – Número 124. 2010. Disponível em:

<http://www.biologico.sp.gov.br/artigos_ok.php?id_artigo=124>. Acesso em 20 de julho de 2016.

RIBEIRO, Deise Helena Baggio. **Avaliação do potencial de impacto dos agrotóxicos no meio ambiente**. Centro de P&D de Proteção Ambiental. Número 124, 11/03/2010. Disponível em: <http://www.biologico.sp.gov.br/artigos_ok.php?id_artigo=124>. Acesso em 24 de abril de 2016.

RICE, C.P.; NOCHETTO, C.B.; Zara P. Volatilization of trifluralin, atrazine, metolachlor, chlorpyrifos, α -endosulfan, and β -endosulfan from freshly tilled soil. **J Agric Food Chem** 50, pp. 4009–4017. 2002.

SANTANA, Diogo Carneiro de. **Estudo da lixiviação de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar com plantas bioindicadoras**. 129p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 2012.

SANTOS, J. D. **Alterações das propriedades físicas e químicas do solo em função de diferentes sistemas agrícolas – São José da Lapa / MG**. 75p. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Programa de Pós-Graduação em Geografia: Análise Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2007.

SCHREIBER, Fábio; AVILA, Luis Antonio de; SCHERNER, Ananda; ZANELLA, Renato. et al. **Ocorrência de agrotóxicos e hormônios esteróides em água potável e em água de chuva no sul do Brasil**. VIII Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado. 2013. Pelotas, RS. Disponível em: <<http://www.cbai2013.com.br/cdonline/docs/trab-5365-146.pdf>>. Acesso em 15 de abril de 2016.

SCHREIBER, Fábio. **Volatilização de clomazone e ocorrência de agrotóxicos e hormônios esteróides na água potável e da chuva de regiões orizícolas do Sul do Brasil**. 2012. 113f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. Disponível em: <http://repositorio.ufpel.edu.br/bitstream/123456789/2092/1/dissertacao_fabio_schreiber.pdf>. Acesso em 10 de maio de 2016.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; SILVA, J. P. **Avaliação do Potencial de Contaminação dos Recursos Hídricos por Pesticidas na Bacia do Rio Dourados, MS**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 36, Embrapa Agropecuária Oeste. 2006.

SCORZA JÚNIOR, Rômulo P.; RIGITANO, Renê L. O.. **Sorção, degradação e lixiviação do inseticida tiametoxam em dois solos de Mato Grosso do Sul**. Rev. bras. eng. agríc. Ambient., Campina Grande, v. 16, n. 5, p. 564-572, Maio

2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662012000500013&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 14 de abril de 2016.

SCORZA JÚNIOR, Rômulo Penna; FRANCO, André Andrade. **A temperatura e umidade na degradação de fipronil em dois solos de Mato Grosso do Sul.** Cienc. Rural, Santa Maria, v. 43, n. 7, p. 1203-1209. Julho 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782013000700010&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 15 de abril de 2016.

SINGH, Anand; SRIVASTAVA, Anjana; SRIVASTAVA, Prakash C. **Sorption-desorption of fipronil in some soils, as influenced by ionic strength, pH and temperature.** Pest management science. 2015.

SILVA FILHO, C. F. **Determinação de resíduos dos pesticidas pirimetanil, pirimicarbe e buprofezina em águas ambientais por SPME e GC-MS.** 101p. Dissertação (Mestrado em Química) – Núcleo de pós-graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE. 2009.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. **Comportamento e Destino de Agrotóxicos no Ambiente Solo-Água.** In: SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. (eds.) Agrotóxicos & Ambiente. Brasília, DF: EMBRAPA, Cap. 3, p.120-125. 2004.

SILVA, Raquel de Oliveira. **Degradação e sorção de agrotóxicos em solos com adição de resíduos da cultura de cana-de-açúcar em Mato Grosso do Sul.** Dissertação (Mestrado) – Recursos Naturais – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul. 2015.

SOARES, W. L. **Uso dos agrotóxicos e seus impactos à saúde e ao ambiente: uma avaliação integrada entre a economia, a saúde pública, a ecologia e a agricultura.** 2010. 163 f. Tese (Doutorado em Saúde Pública e Meio Ambiente)–Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2010.

SPADOTTO, C. A. **Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos.** Revista Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar, São Manoel-SP, maio 2006. Disponível em: <<http://www.fmr.edu.br/npi/003.pdf>>. Acesso em 24 de abril de 2016.

SPADOTTO, Claudio Aparecido; SCORZA JÚNIOR, Rômulo Penna; DORES, Eliana Freire Gaspar de Carvalho; GEBLER, Luciano; MORAES, Diego Augusto de Campos. **Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos.** – Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010.

STEMPVOORT, Dale R Van et al. **Glyphosate residues in rural groundwater, Nottawasaga River Watershed, Ontario, Canada.** Pest Manag Sci 8, 1862-72. 2016.

VAN DEN BERG, F. et al. PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems. **Statutory Research Tasks Unit for Nature & the Environment**, 2016.

WAICHMAN, Andrea Viviana. **A problemática do uso de agrotóxicos no Brasil: a necessidade de construção de uma visão compartilhada por todos os atores sociais**. Rev. bras. saúde ocup., São Paulo, v. 37, n. 125, p. 42-47, Junho 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0303-76572012000100007&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 15 de julho de 2016.

YOUNG, D.F.; FRY, M.M. **PRZM5 – Model for Predicting Pesticide in Runoff, Erosion, and Leachate: User Manual**. USEPA/OPP. 2014.

YOUNG, R. A.; ONSTAD, C. A.; BOSCH, D. D.; ANDERSON, W. P. **AGNPS (Agricultural Non-Point Source Pollution Model): A Watershed Analysis tool**. Washington, DC: Conservation research report: USDA ARS. 1987.

CAPÍTULO 2 – ABORDAGEM PARA DEFINIÇÃO DE CENÁRIOS DE EXPOSIÇÃO DE “PIOR CASO” PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA NO PROCESSO DE AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DE AGROTÓXICOS NO BRASIL

FABIO HENRIQUE CANESIN SIVIERI¹; FÁBIO AUGUSTO DE SOUZA SEABRA²; ÉDER COMUNELLO³; RÔMULO PENNA SCORZA JÚNIOR⁴

¹Mestrando no programa de pós-graduação em Recursos Naturais. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Dourados-MS, fabiohenriquecs@gmail.com

²Mestrando no programa de pós-graduação em Recursos Naturais. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Dourados-MS, fasseabra@gmail.com

³Pesquisador da Embrapa Agropecuária Oeste, Dourados-MS, ecomunel@gmail.com

⁴Professor do Curso de pós-graduação em Recursos Naturais e pesquisador da Embrapa Agropecuária Oeste, Dourados-MS, romulo.scorza@embrapa.br

RESUMO: Estimar as concentrações ambientais de agrotóxicos em cenários de exposição, por meio de modelos matemáticos é uma importante etapa no processo de avaliação do risco ambiental de agrotóxicos. Este trabalho teve por objetivo propor uma metodologia para identificar cenários de exposição de “pior caso” para águas subterrâneas, utilizando-se da variabilidade espacial dos dados climáticos e de solos, considerando Mato Grosso do Sul. Para tal, utilizou-se o modelo PEARL e simulações de 42 cenários (14 estações meteorológicas e 3 tipos de solos) com uma série temporal de dados climáticos de 30 anos. Avaliou-se as concentrações médias anuais do agrotóxico a 5 metros de profundidade, gerando um gráfico de contorno para avaliação de risco ambiental através da identificação de pontos, representados por percentis, que indicam cenários de exposição de “pior caso”. Decidiu-se por selecionar os cenários com percentil total 90, como os de piores casos, sendo: os cenários de com as estações climáticas de Pedro Gomes e Chapadão do Sul, ambos com solo do tipo Argissolo Vermelho Distrófico (PV) para percentil 96 no espaço e percentil 50 no tempo, e, para percentil 91 no espaço e percentil 65 no tempo, os cenários com estações climáticas de Nova Andradina, Aparecida do Taboado, Pedro Gomes e Chapadão do Sul, todos com solo PV, para contaminação das águas subterrâneas pelos agrotóxicos no estado de Mato Grosso do Sul.

PALAVRAS-CHAVE: cenários de exposição, vulnerabilidade, PEARL

ABSTRACT: Estimation of the environmental concentrations of pesticides in the exposure scenarios, through mathematical models, it is an important step in the assessment of environmental risk assessment. This study aimed to create an approach to identify the "worst-case" exposure scenarios using the variability of weather data and soil types on exposure scenarios for groundwater in Mato Grosso do Sul. For this, we used PEARL model 42 and sets simulations with a time series of weather data 30 and three types of soils representative of the state. Was used the variability of daily rainfall and climate to assess the annual average concentrations of pesticides to 5 meters deep. With this information, a contour plot was generated for environmental risk assessment by identifying points, represented by percentiles, indicating exposure scenarios of "worst-case". It was decided to select the scenarios with total 90 percentile, such as the worst case scenarios, being: the

scenarios of the climatic seasons of Pedro Gomes and Chapadão do Sul, both with soil of the type Dystrophic Red Ultisol for 96 percentile in the Space and 50 percentile in time, and, for the 91 percentile in the space and 65 percentile in time, the scenarios with climatic seasons of Nova Andradina, Aparecida do Taboado, Pedro Gomes and Chapadão do Sul, all with soil Dystrophic Red Ultisol, for contamination of groundwater by pesticides in the state of Mato Grosso do Sul.

KEYWORDS: exposure scenarios, vulnerability, PEARL

2.1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos têm sido utilizados na agricultura com objetivo de minimizar o efeito e dano de pragas (doenças, plantas daninhas e insetos-praga) nas culturas, permitindo assim patamares elevados de produtividade e, portanto, retorno econômico da atividade. Estimativas das perdas anuais da produção das culturas no mundo, devido ao ataque de pragas, correspondem à 28% para o trigo, 31% para o milho e 30% para o algodão (POPP et al., 2013). Embora existam benefícios relacionados ao uso dos agrotóxicos na agricultura, estes apresentam riscos, principalmente à saúde humana e ao meio ambiente.

Com relação ao meio ambiente, os agrotóxicos após serem aplicados nas culturas, podem ser transportados para água superficial e subterrânea, contaminando assim as fontes de água para consumo humano e/ou prejudicando os ecossistemas aquáticos (CARTER, 2000).

Diante dos riscos ambientais associados ao uso dos agrotóxicos, exige-se durante seu processo de autorização, em alguns países, o procedimento denominado Avaliação do Risco Ambiental (ARA), que tem por objetivo analisar a probabilidade de um efeito ecológico adverso ocorrer decorrente da exposição do meio ambiente ao agrotóxico, ou seja, se o uso desses produtos nas condições preconizadas é seguro. Em termos práticos, a ARA de agrotóxicos tem por objetivo garantir que possíveis resíduos dos agrotóxicos nos recursos hídricos não ocorram em concentrações acima dos valores permitidos pela legislação. A ARA de agrotóxicos é um procedimento já em uso em vários países como, por exemplo, nos EUA (EPA, 1998), países da Comunidade Europeia (BACH et al., 2016), Austrália (MEDICINES, 2015), China (PEETERS et al., 2014), Etiópia (ADRIAANSE et al., 2015) e alguns países da América Latina (CARRIQUIRIBORDE et al., 2014). Importante salientar que não existe harmonização da ARA de agrotóxicos no mundo, ou

seja, os critérios, objetivos de proteção e etapas são definidas por cada país. No Brasil, a ARA de agrotóxicos foi implementada em 2011 com responsabilidade do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Renováveis – IBAMA.

De maneira geral, a ARA de agrotóxicos possui quatro etapas, a saber: 1) coleta de informações; 2) formulação do problema; 3) análise de risco e 4) caracterização do risco. Na etapa 3, denominada de “análise de risco”, tem-se por objetivo avaliar e caracterizar a exposição de um compartimento ambiental ao agrotóxico e o efeito dessa exposição a organismos não-alvo. Para caracterização da exposição, há necessidade de gerar estimativas das concentrações ambientais nos compartimentos, utilizando-se de cenários de exposição. Para tal, modelos matemáticos têm sido utilizados (VANCLOOSTER et al., 2000), que se diferem quanto aos níveis de complexidade e detalhamento na descrição matemática dos processos relacionados ao comportamento ambiental dos agrotóxicos.

Os cenários de exposição utilizados para gerar estimativas das concentrações ambientais de agrotóxicos, com uso de modelos matemáticos, correspondem a uma combinação representativa de cultura, solo, clima e práticas agronômicas. Esses cenários de exposição devem representar as situações mais vulneráveis ou de “pior caso”, permitindo evitar possíveis efeitos ecológicos adversos em grande parte da área de uso do agrotóxico. As definições dos cenários de exposição de “pior caso” têm sido baseadas se considerando diferentes abordagens e metodologias. É desejável que a definição dos cenários de exposição de “pior caso” seja baseada em critérios estatísticos, considerando-se também a variabilidade espacial dos dados de clima e solo para a área de uso do agrotóxico (BACH et al., 2016). Este trabalho teve por objetivo propor uma metodologia para seleção de cenários de exposição de “pior caso” para água subterrânea no processo de ARA de agrotóxicos no Brasil. Para tal, utilizou-se como estudo de caso 42 diferentes cenários de exposição de Mato Grosso do Sul, que correspondem à combinação de 14 locais com 30 anos de dados meteorológicos e três diferentes tipos de solos.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 MODELO PEARL

O principal objetivo do simulador PEARL (Pesticide Emission Assessment at Regional and Local Scales) é simular a lixiviação de agrotóxicos em solos, por meio da integração de diversos fatores que atuam de forma direta e indireta nesse tipo de transporte como, por exemplo, os atributos químicos e físicos do solo, o clima e as características físico-químicas das moléculas dos agrotóxicos (VAN DEN BERG et al., 2016).

O PEARL utiliza o simulador SWAP (Soil Water Atmosphere Plant Model) para descrever o fluxo da água e a temperatura no solo (VAN DAM et al., 2008). O fluxo da água no solo utiliza a equação de Darcy considerando um fluxo unidimensional, vertical e transiente. A combinação da equação de Darcy com a de continuidade resulta na conhecida equação de Richards:

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

Sendo:

$C(h)$ = 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 ($m^3 m^{-2} \text{ dia}^{-1}$).

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:

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

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

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

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

α (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 dia⁻¹);

λ = 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 (kg m⁻³);

ε_g = fração do volume na fase gasosa (m³ m⁻³);

c_g = concentração do agrotóxico na fase gasosa (kg m⁻³);

c_L = concentração do agrotóxico na fase líquida (kg m⁻³);

ρ_b = densidade do solo (kg m⁻³);

X = concentração do agrotóxico na fase sólida (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 (m³ kg⁻¹);

$c_{L,r}$ = concentração de referência na fase líquida (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 (m³ kg⁻¹);

K_{OC} = coeficiente de partição do agrotóxico entre o carbono orgânico e a solução do solo (m³ 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 (m dia^{-1});

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

$D_{dif,L}$ = 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:

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

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

$D_{dif,g}$ = 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 ($\text{kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$).

2.2.2 CENÁRIOS DE EXPOSIÇÃO

2.2.2.1 Dados Meteorológicos

O conjunto de dados meteorológicos, as informações de solo e de agrotóxicos formam os cenários de exposição. O conjunto de dados meteorológicos é composto por uma série histórica com informações diárias de: precipitação, temperatura máxima, temperatura mínima e evapotranspiração. Essas informações da série histórica foram

obtidas em dois lugares diferentes. Dados referentes à precipitação foram retirados do Sistema de Informações Hidrológicas – HidroWeb (hidroweb.ana.gov.br), aplicativo disponibilizado pela Agência Nacional de Águas (ANA), do Governo Federal; as demais informações da série histórica que compõe o conjunto de dados meteorológicos foram obtidos do POWER – Prediction of Worldwide Energy Resource (<http://power.larc.nasa.gov/cgi-bin/cgiwrap/solar/agro.cgi>), sistema da NASA que foi iniciado em 2003, mas disponibiliza dados desde 1983.

Para a obtenção dos dados de precipitação foram inicialmente consideradas 520 estações em todo Mato Grosso do Sul e entorno, disponibilizadas pelo aplicativo HidroWeb. Nas 520 estações, conseguiu-se verificar dados diários de precipitação desde 1912. Um dos critérios para a seleção das estações foi data inicial em julho de 1983, pois, essa é a data que o sistema POWER começa a disponibilizar as demais informações climáticas para o estado de MS.

Com a data inicial definida para julho de 1983, obteve-se uma redução para 163 estações. Dentre essas, foram consideradas as 14 estações que possuíam mais de 30 anos de histórico diário de precipitação que representassem as áreas cultiváveis do estado e tivessem falhas menores de 5%. As 14 localidades são identificadas na Tabela 2 e mostradas no mapa (Figura 5).

Tabela 2: Estações selecionadas com suas coordenadas, precipitação média anual e temperatura média anual.

LOCALIDADE	COORDENADAS	PREC. MÉDIA ANUAL (mm)	T (°C) MÉDIA ANUAL
Amambai	23°05'52.1"S, 55°14'37.0"W	1908,97	24,46
Aparecida do Taboado	20°04'05.9"S, 51°06'13.0"W	1203,06	24,70
Bataiporã	22°17'55.0"S, 53°16'49.1"W	1365,30	24,13
Brasilândia – estação Fazenda Boa Esperança	21°14'57.8"S, 52°17'17.2"W	1247,78	24,30
Camapuã – estação Fazenda Caranda	19°19'19.9"S, 54°09'40.0"W	1211,96	24,22
Chapadão do Sul – estação Cidade Chapadão Gaúcho	18°41'30.1"S, 52°35'38.0"W	1825,83	24,12
Dourados	22°23'53.2"S, 54°47'30.1"W	1380,70	23,97
Maracaju	21°37'07.0"S, 55°08'12.8"W	1317,04	24,29
Naviraí	23°03'28.1"S, 54°11'38.0"W	1435,47	23,64
Nova Andradina – estação Porto Pindaíba	21°36'55.1"S, 53°03'07.9"W	1575,07	24,17
Pedro Gomes – estação Pedro Severo	17°49'50.9"S, 54°18'47.2"W	1520,80	24,63
Ribas do Rio Pardo – estação Água Clara	20°26'43.1"S, 52°55'08.0"W	1357,56	24,46
Ribas do Rio Pardo – estação Usina Mimoso	20°40'36.8"S, 53°34'17.0"W	1273,29	24,23
Sidrolândia	20°57'05.0"S, 54°58'18.1"W	1389,64	24,22

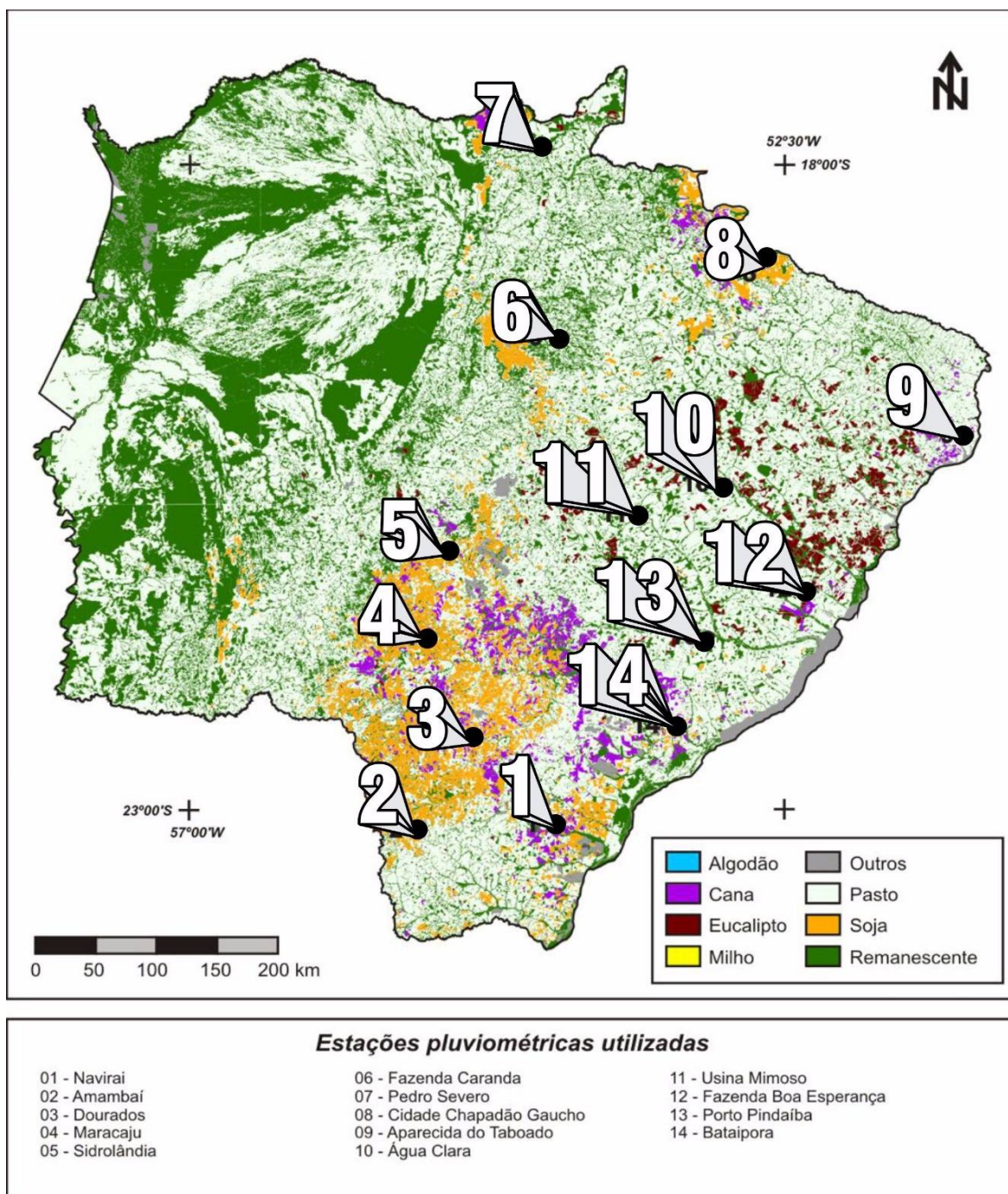
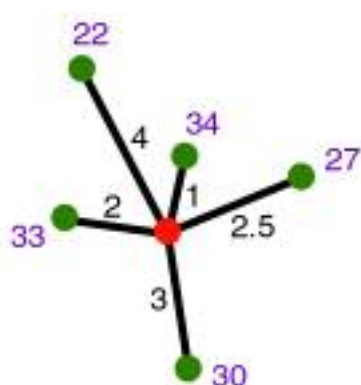


Figura 5: Mapa com a representação das áreas de plantios das principais culturas do estado de MS e a identificação das estações climáticas definidas para realizar as simulações. Fonte: FAMASUL

Os dados que, por algum motivo, não foram registrados nos dias da série histórica de precipitação das estações definidas foram considerados falhas. Para a correção, o método utilizado foi o de polarização chamada de Inverse Distance Weighted (IDW), onde a informação é obtida através de cálculos utilizando outras estações mais próximas,

levando em consideração sua localização geográfica e sua quantidade de dados de precipitação. IDW é um tipo de método determinístico para a interpolação multivariada de um conjunto espalhado de pontos conhecidos. Os valores dos pontos desconhecidos são calculados com uma média ponderada dos valores disponíveis nos pontos conhecidos. Exemplo do cálculo pode ser observado na Figura 6, onde os pontos de cor verdes representam pontos conhecidos e o ponto vermelho é um local desconhecido para o qual pretende estimar um valor. As distâncias entre os pontos conhecidos e o ponto desconhecido são mostrados em preto, enquanto os valores dos atributos dos pontos da amostragem são mostrados na cor roxa. A distância afeta a influência de um ponto sobre o valor estimado na equação, onde pontos mais perto têm um efeito significativamente maior no valor estimado de pontos mais distantes (GRUVER, 2014).



$$Z(x) = \frac{\sum w_i z_i}{\sum w_i} = \frac{\frac{34}{1^2} + \frac{33}{2^2} + \frac{27}{2.5^2} + \frac{30}{3^2} + \frac{22}{4^2}}{\frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{2.5^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2}} = 32.38$$

Fonte: (GRUVER, 2014)

Figura 6: Exemplo de utilização do cálculo de IDW.

As informações diárias de temperatura máxima, temperatura mínima e evapotranspiração foram obtidos através do POWER, sistema da NASA. A evapotranspiração é o processo pelo qual a água líquida é convertida em vapor de água causada pela evaporação a partir do solo e pela transpiração das plantas (CONCEIÇÃO, 2006), não sendo disponibilizada pelo POWER e, assim, estimadas através do método de Penman-Monteith (ALLEN et al., 1998). Para o cálculo, foram necessários dados de temperatura do ar, velocidade do vento a 2 m de altura, umidade relativa do ar e da radiação solar (CONCEIÇÃO, 2006).

Essas informações climáticas de Mato Grosso do Sul foram disponibilizadas a partir de julho de 1983 mediante a posição de latitude e longitude, onde foram utilizadas as posições de cada uma das estações definidas.

Assim, ficou-se definida a série histórica de informações diárias de dados meteorológicos entre as datas de 01/07/1983 até 31/08/2013.

2.2.2.2 Solos

Os tipos de solos utilizados no trabalho foram: Latossolo Vermelho Distroférico – LVdf, Latossolo Vermelho Distrófico – LVd e o Argissolo Vermelho – PV, são nas áreas cultiváveis do estado de Mato Grosso do Sul.

Os dados de caracterização físico-hídrico e químico desses solos foram retirados de Scorza Júnior e Silva (2007), conforme Tabelas 3, 4, 5 e 6.

Tabela 3: Atributos químicos e físicos em perfis de 500 cm de profundidade do solo LVdf.

Latossolo Vermelho Distroférico – LVdf					
Prof. (cm)	M.O. (g kg⁻¹)	Areia (g kg⁻¹)	Argila (g kg⁻¹)	pH (CaCl₂)	ρ (g cm⁻³)
0 – 10	33,4	245	630	4,8	1,020
10 – 20	29,6	229	663	4,4	1,114
20 – 40	22,7	212	697	4,5	1,136
40 – 60	16,9	195	713	4,6	1,113
60 – 100	11,3	195	713	4,6	1,104
100 – 150	6,2	195	713	4,5	1,152
150 – 200	7,6	179	713	4,4	1,140
200 – 500	7,6	179	713	4,4	1,140

Tabela 4: Atributos químicos e físicos em perfis de 500 cm de profundidade do solo LVd.

Latossolo Vermelho Distrófico – LVd					
Prof. (cm)	M.O. (g kg⁻¹)	Areia (g kg⁻¹)	Argila (g kg⁻¹)	pH (CaCl₂)	ρ (g cm⁻³)
0 – 10	17,5	743	213	4,9	1,419
10 – 20	16,5	743	230	4,9	1,509
20 – 40	13,8	726	230	4,3	1,486
40 – 60	11,0	710	247	4,2	1,461
60 – 100	6,9	693	263	4,1	1,411
100 – 150	5,2	677	263	4,1	1,456
150 – 200	3,8	660	280	4,1	1,459
200 – 500	3,8	660	280	4,1	1,459

Tabela 5: Atributos químicos e físicos em perfis de 500 cm de profundidade do solo PV.

Argissolo Vermelho Distrófico – PV					
Prof. (cm)	M.O. (g kg⁻¹)	Areia (g kg⁻¹)	Argila (g kg⁻¹)	pH (CaCl₂)	ρ (g cm⁻³)
0 – 10	7,4	888	80	4,1	1,359
10 – 20	6,4	869	97	4,0	1,546
20 – 40	5,1	852	111	4,0	1,532
40 – 60	4,7	869	97	4,1	1,510
60 – 100	5,4	888	97	4,1	1,466
100 – 150	3,7	852	111	4,0	1,475
150 – 200	3,7	836	130	4,0	1,509
200 – 500	3,7	836	130	4,0	1,509

Tabela 6: Umidades volumétricas residuais (θ_r) e saturadas (θ_s), parâmetros do ajuste ao modelo de van Genuchten-Mualem (α , n e λ), condutividade hidráulica em meio poroso saturada (K_s), macro e microporosidade e volume total de poros (VTP) dos três solos utilizados nas simulações.

Latossolo Vermelho Distroférico – LVdf									
Prof. (cm)	θ_r ($m^3 m^{-3}$)	θ_s ($m^3 m^{-3}$)⁽¹⁾	α (cm^{-1})	n (-)	λ (-)	K_s ($m dia^{-1}$)⁽²⁾	Macro (%)	Micro (%)	VTP (%)
0 – 10	0,2199±0,003 ⁽³⁾	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)	θ_r ($m^3 m^{-3}$)	θ_s ($m^3 m^{-3}$)⁽¹⁾	α (cm^{-1})	n (-)	λ (-)	K_s ($m dia^{-1}$)⁽²⁾	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)	θ_r ($m^3 m^{-3}$)	θ_s ($m^3 m^{-3}$)⁽¹⁾	α (cm^{-1})	n (-)	λ (-)	K_s ($m dia^{-1}$)⁽²⁾	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

⁽¹⁾Obtido pela equação: $\theta_s = 0,96 \times VTP$; ⁽²⁾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; ⁽³⁾Erro-padrão da estimativa.

Destaca-se que, os três solos considerados neste estudo, possuem matérias orgânicas bastante diferenciadas. O incremento no teor de matéria orgânica no solo, decorrente da adoção do Sistema Plantio Direto influencia os micronutrientes de duas formas: Aumento da capacidade de troca de cátions do solo que diminui as perdas por lixiviação de elementos como cobre, ferro, manganês e zinco e, formação de complexos organominerais estáveis, do tipo quelatos, que reduzem a disponibilidade dos micronutrientes, principalmente o Cu (KURIHARA, 2005).

2.2.2.3 Parametrização do Modelo PEARL

Os dados meteorológicos diários (temperatura mínima e máxima do ar, precipitação e evapotranspiração) requeridos pelo simulador PEARL, foram obtidos das 14 estações meteorológicas em pontos de representatividade agrícola do estado com uma série temporal de quase 30 anos (01/07/1983 a 31/12/2012).

Para as simulações, foi definido que a profundidade de 5 metros do lençol freático e, dessa forma, o solo foi dividido em oito horizontes com espessuras diferentes (10, 10, 20, 20, 40, 50, 50 e 300 centímetros). No primeiro e último horizonte foram definidos 20 compartimentos numéricos e para os demais, 10 compartimentos numéricos. Os valores de dispersividade variaram de 5 a 10 cm, conforme a espessura do horizonte e compartimento numérico. Considerou-se apenas a simulação de um agrotóxico com características de média persistência (meia-vida de 60 dias) e baixa sorção ($K_{OC} = 103 \text{ L kg}^{-1}$). Na Figura 7, é possível comparar seu valor de meia-vida e K_{OC} com outros agrotóxicos existentes no mercado. Assim, observa-se que o agrotóxico utilizado nas simulações corresponde a um produto com grande potencial e lixiviação dado seu baixo valor de K_{OC} comparado aos existentes.

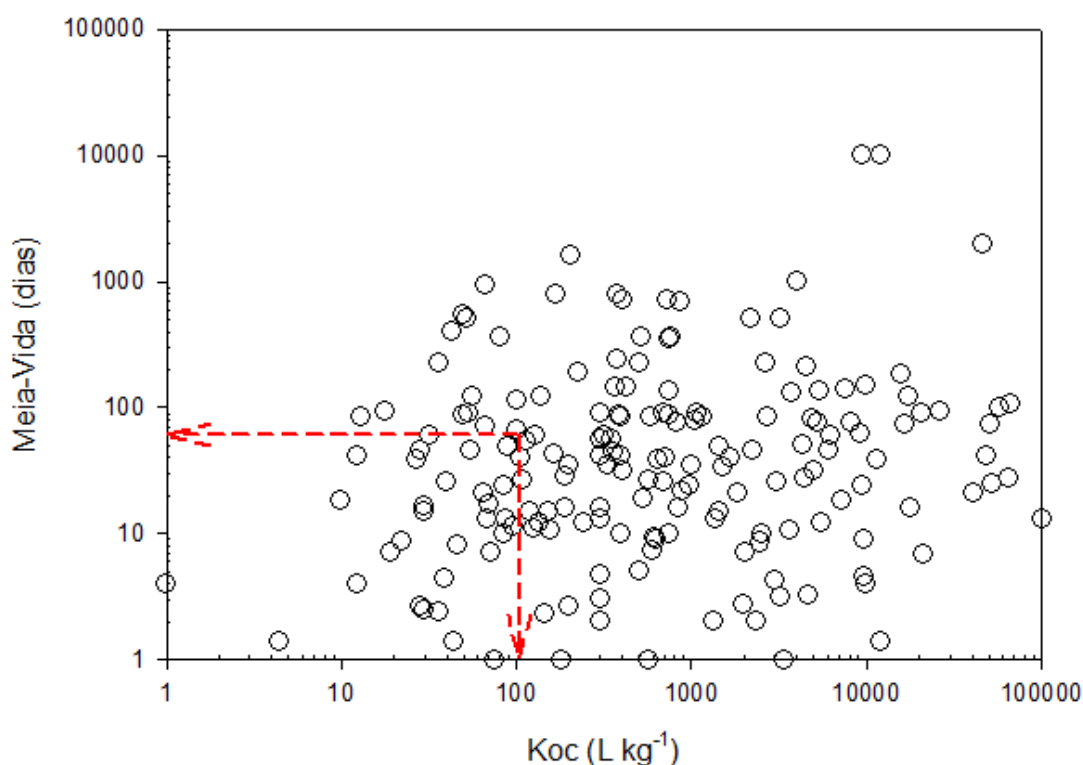


Figura 7: Comparativo entre Koc e meia-vida do agrotóxico utilizado nas simulações (destacado em vermelho) com de outros agrotóxicos reais existentes no mercado.

Foram realizadas três aplicações de 1 kg ha^{-1} anuais diretamente ao solo (01/12, 01/01 e 01/02) e repetidas durante os quase 30 anos de simulação. Não foi considerada a presença de culturas nas simulações. Para análise dos resultados, considerou-se as concentrações médias anuais do agrotóxico a 5 m de profundidade para cada um dos 42 cenários criados (14 estações de dados meteorológicos X 3 tipos de solos). Esses cenários não refletem por completo a realidade dos solos das regiões das estações, mas foram mantidos para aplicação prática da metodologia.

2.2.3 IDENTIFICAÇÃO DOS CENÁRIOS DE EXPOSIÇÃO DE “PIOR CASO”

A metodologia aplicada para a identificação dos cenários de exposição de “pior caso” consiste na criação de uma matriz, com valores para X, Y e Z onde X e Y são identificados com valores de espaço (42 cenários) e tempo (24 anos), respectivamente, e Z são os valores das médias de concentrações anuais ($42 \times 24 = 1.008$ concentrações). Para a geração da matriz, todos os valores são ranqueados, ou seja, classificados do menor para o

maior e identificados e representados por um valor de percentil. Desconsiderou-se seis primeiros anos, gerando assim simulação de 24 anos, totalizando 1.008 (42 cenários X 24 anos) informações de médias anuais de concentração de agrotóxicos na profundidade de 5 m nos solos dos cenários. Para a classificação das concentrações, o simulador gerou uma média anual de cada um dos 24 anos, para cada um dos 42 cenários. Esses valores das médias das concentrações foram ordenadas do menor para o maior e representadas por um valor de percentil. O menor valor da média de concentrações é representado por um valor percentil calculado por $0,5/1008$. O segundo menor é representado pelo valor calculado de $1,5/1008$, e, assim, sucessivamente até o último valor da média das concentrações ser representado pelo cálculo de $1007,5/1008$. A classificação pelo tempo é também identificada por um valor de percentil onde os 24 anos são classificados por ordem crescente e representados por valores de percentis calculados por $0,5/24$ para o primeiro, $1,5/24$ para o segundo até o valor final calculado por $23,5/24$. Os 42 cenários são definidos como espaço e também são classificados do menor para o maior. Para análise e comparação, foram utilizados três cálculos para definir os valores de classificação. Foram calculados percentil 50, percentil 90 e a média dos 24 anos de concentrações anuais de cada cenário. Os resultados gerados para cada um dos três cálculos efetuados, foram ordenados do menor para o maior e representados por cálculo de percentil de $0,5/42$ para o primeiro, $1,5/42$ para o segundo até o último valor calculado por $41,5/42$.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características próprias dos diferentes pontos geográficos do estado e tipos de solos, nos quais as estações meteorológicas estão localizadas, mostraram suas influências na lixiviação dos agrotóxicos. Com base nas curvas das probabilidades acumuladas da concentração média anual de agrotóxicos (CMA) para Dourados e Sidrolândia, observou-se na Figura 8 que o incremento as probabilidades possuem um comportamento diferenciado, resultado das diferenças/influências dos dados meteorológicos e tipos de solos na lixiviação do agrotóxico para as duas localidades. Como exemplo, foi analisado a CMA correspondente à percentil 90 para dois cenários de exposição em Mato Grosso do Sul. O primeiro cenário está localizado no município de Dourados, e o segundo no

município de Sidrolândia. O cenário de Dourados apresentou o percentil 90 da CMA igual a $10,85 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que no cenário de Sidrolândia este valor foi de $6,46 \mu\text{g L}^{-1}$, onde a diferença entre as duas concentrações foi de 68% (Figura 8). Importante salientar que o uso de percentil 90 para CMA indica que em 10% dos anos simulados, a CMA foi superior aos valores reportados. Vanderborght et al. (2011) verificaram que diferentes dados climáticos e Van Alphen & Stoorvogel (2002) verificaram que diferentes características físico-hídricas dos solos, alteram as CMAs de agrotóxicos nas águas subterrâneas. Conclui-se, dessa forma, que a diferença da CMA é devido as variabilidades do clima e das características dos solos entre os cenários simulados.

No presente trabalho decidiu-se por utilizar nas simulações apenas um agrotóxico padrão e, portanto, não se avaliou a influência das características físico-químicas dos agrotóxicos nos valores de percentil 90 da CMA. Assim, restringiu-se a análise apenas sobre a influência da variabilidade dos dados climáticos e atributos do solo nas diferentes localidades. No entanto, é importante salientar que Vanderborght et al. (2011) relataram que as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos podem influenciar sobremaneira os resultados de CMA, já que os modelos de simulação são altamente sensíveis aos dados de entrada relacionados às características dos agrotóxicos, principalmente K_{OC} e meia-vida.

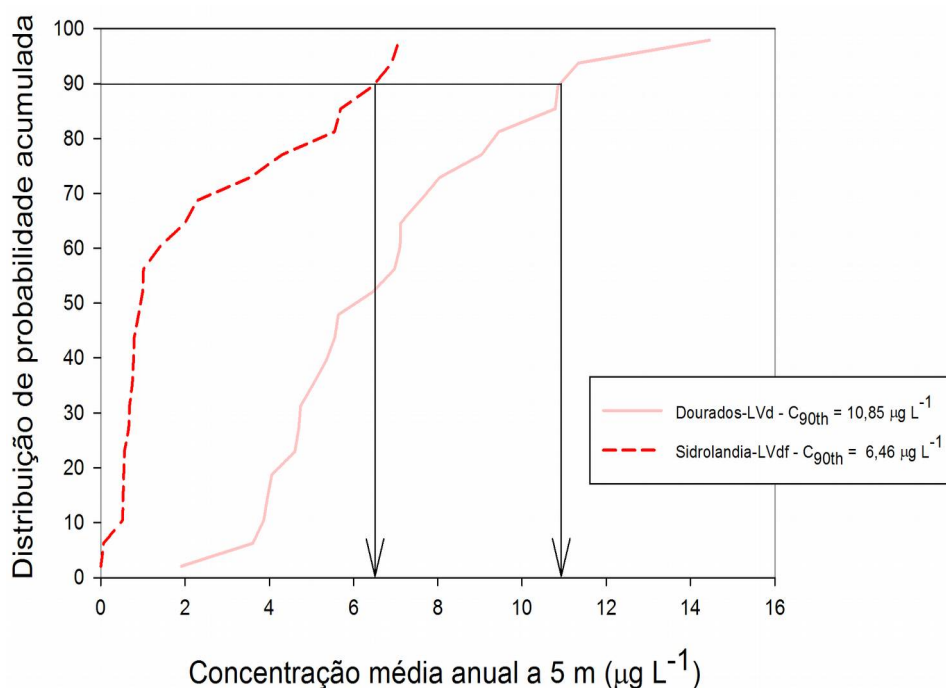


Figura 8: Distribuição de probabilidade acumulada das estimativas das concentrações médias anuais a 5 m de profundidade para o cenário de Dourados com solo LVd e Sidrolândia com solo LVdf em uma série histórica de 24 anos.

Os gráficos de contorno utilizando a matriz de dados (percentis das CMA) com diferentes critérios para classificação dos valores dos percentis das concentrações no espaço são mostrados nas Figuras 9, 10 e 11. Os gráficos gerados apresentam um gradiente de cores representando um conjunto de dados similares, que podem ser agrupados em uma faixa de cor. As faixas são divididas em gradientes de 10 percentil, que demonstram a similaridade da CMA dos cenários de exposição (Figuras 9, 10 e 11). Observou-se que houve “piora” nas transições entre as cores para situações onde as classificações dos valores no espaço foram utilizados percentil 90 e média (Figuras 10 e 11), quando comparadas com o critério do percentil 50 (Figura 9). Sendo assim, recomenda-se o uso da classificação do valor no espaço com base no percentil 50, pois neste há uma transição mais suave entre uma faixa para outra, tornando assim, mais clara a localização dos percentis desejados e, conseqüentemente, a identificação dos cenários que se encontram na faixa escolhida.

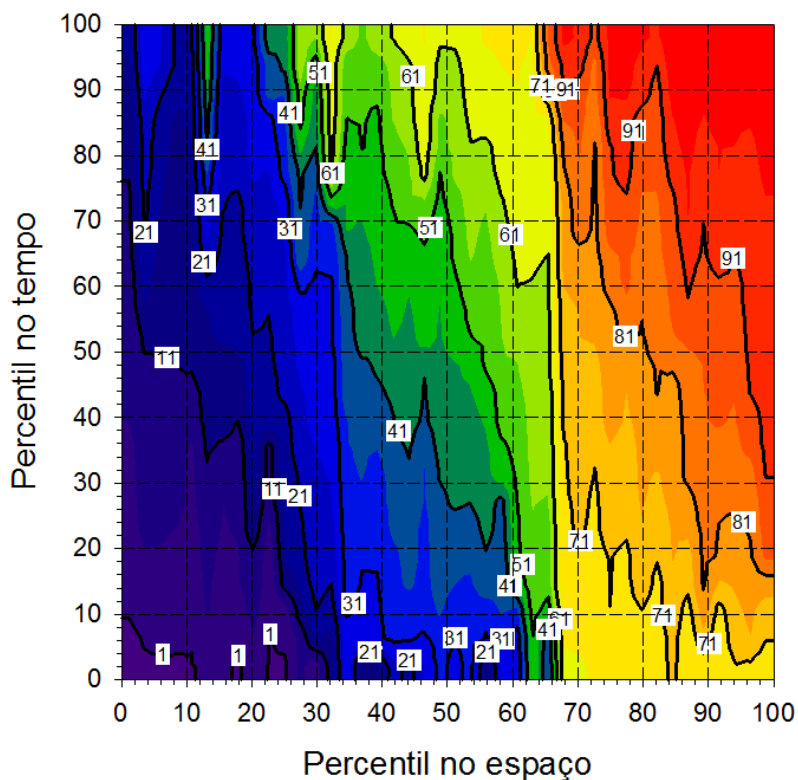


Figura 9: Percentis das concentrações ambientais estimadas, com classificação dos valores no espaço calculados por percentil 50.

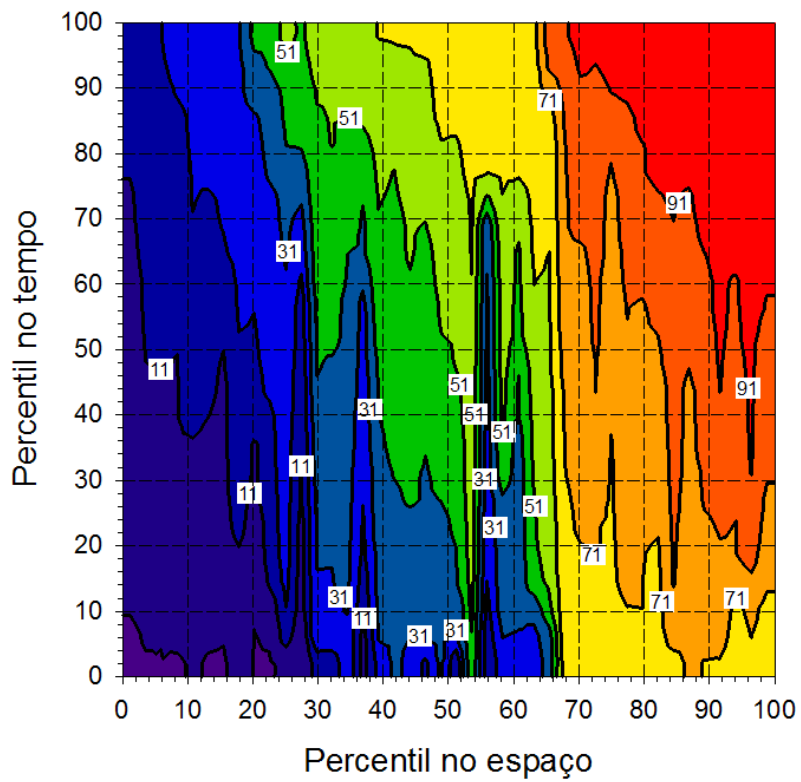


Figura 10: Percentis das concentrações ambientais estimadas, com classificação dos valores no espaço calculados por percentil 90.

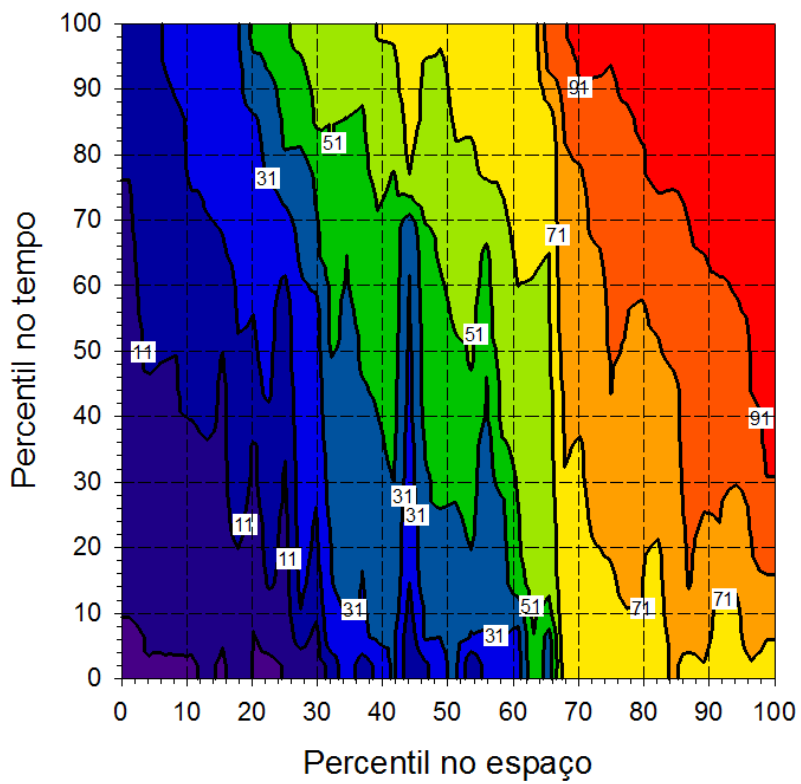


Figura 11: Percentis das concentrações ambientais estimadas, com classificação dos valores no espaço calculados pela média.

Com o gráfico criado, é possível a definição dos cenários de “pior caso”. O funcionamento do gráfico para definição dos cenários de “pior caso” se dá através da localização de um ponto no gradiente de cores de acordo com o percentil no tempo e espaço escolhido para fazer a avaliação de risco ambiental.

Uma forma de definição de cenários de pior caso com uma postura conservadora, é a escolha dos valores de percentil total 90. Na prática, isso quer dizer que 90% de todas as concentrações médias esperadas para todos os cenários são menores que o valor escolhido e que 10% são maiores. Assim, identificam-se quais cenários se classificam no percentil total 90 e que poderiam representar, de forma conservadora, todo o estado de Mato Grosso do Sul.

A título de exemplo, utilizou-se valores de percentil 96 no espaço e percentil 50 no tempo, para ter como percentil total igual a 90, ou seja, esses valores escolhidos são uma das possíveis combinações de tempo e espaço que se encontram dentro do percentil total 90. O valor de percentil 96 no espaço significa que os cenários que representam os demais são os que possuem os 96% maiores valores de CMA, que, neste caso, são representados por dois cenários, o de PEDROGOMES-PV e CHAPADAODOSUL-PV, ambos com solo do tipo Argissolo Vermelho e valores de percentil de CMA de 96,43 e 98,81 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O percentil 50 no tempo é o valor que representa 50% dos maiores valores das CMA para cada um dos cenários.

A avaliação da exposição ambiental de um novo agrotóxico é feita considerando estes cenários de “pior caso” definidos. Insere-se os valores das características de meia-vida e K_{OC} de um novo agrotóxico e procede com as simulações, utilizando os dois cenários encontrados de maior vulnerabilidade. O critério de aceitabilidade ou não, deverá ser definido pelas autoridades brasileiras. Esse critério de aceitabilidade trata da comparação entre a concentração de exposição e de efeito.

A título de exemplo, suponha-se que 2 cenários de exposição de “pior caso” não sejam suficientes e decida-se por ter, no mínimo, 4 cenários. Como a definição de 96 percentil no tempo e 50 no espaço não abrange esse novo pré-requisito, considera-se, então, o valor de percentil 91 no espaço e percentil 65 no tempo. Os seguintes cenários mais vulneráveis de acordo com essa nova definição seriam: NOVAANDRADINA-PV, APARECIDADOTABOADO-PV, PEDROGOMES-PV e CHAPADAODOSUL-PV, onde

todos possuem tipo de solo Argissolo Vermelho (o que mostra maior suscetibilidade de lixiviação das concentrações neste tipo de solo) e valores de percentil total 90 de CMA de 91,67, 94,05, 96,43 e 98,81 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

2.4 CONCLUSÃO

A metodologia apresentada para definição de cenários de exposição de “pior caso” para águas subterrâneas em Mato Grosso do Sul poderá ser estendida para diferentes áreas brasileiras, já que leva em consideração as características de variabilidade espacial e temporal dos dados climáticos e de tipos de solos.

Os cenários de exposição de “pior caso” para água subterrânea em Mato Grosso do Sul, neste estudo de caso, são coerentes com as situações mais vulneráveis esperadas, principalmente com os tipos de solos mais susceptíveis à lixiviação, pois, devido ao alto teor de areia do Argissolo Vermelho (PV) pode representar menor potencial de adsorção de agrotóxicos e boa permeabilidade, facilitando o processo de lixiviação (SCHNEIDER et al., 1997).

2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIAANSE, P. I.; TER HORST, M. M. S.; TEKLU, B. M.; et al. **Development of scenarios for drinking water produced from groundwater and surface water for use in the pesticide registration procedure of Ethiopia.** Wageningen, 2015.

ALLEN, R.G.; PEREIRA, L.S.; RAES, D.; SMITH, M. **Crop Evapotranspiration: Guidelines for Computing Crop Water Requirements, FAO Irrigation and Drainage paper, vol. 56.** FAO, Rome, Italy, 300 pp. 1998. Disponível em: <<http://www.kimberly.uidaho.edu/water/fao56/fao56.pdf>>, Acesso em: 08 de setembro 2016.

BACH, M.; DIESNER, M.; GROSSMAN, D.; et al. Pesticide exposure assessment for surface waters in the EU – Part 1: Some comments on the current procedure. **Pest Management Science**, 2016.

- CARRIQUIRIBORDE, P.; MIRABELLA, P.; WAICHMAN, A.; et al. Aquatic risk assessment of pesticides in Latin America. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 10, n. 4, p. 539–542, 2014.
- CARTER, A. D. D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Research**, v. 40, n. August, p. 113–122, 2000.
- CONCEIÇÃO, M. A. F. **Roteiro de cálculo da evapotranspiração de referência pelo método de Penman- Monteith-FAO**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2006. 8 p. (Embrapa Uva e Vinho. Circular Técnica, 65).
- EPA. **Guidelines for Ecological Risk Assessment**. 1998.
- GRUVER, Adrienne; DUTTON, John A. **GEOG 486 – Cartography and Visualization: Inverse Distance Weighting**. 2014. Disponível em: <<https://www.e-education.psu.edu/geog486/node/1877>>. Acesso em: 27 ago. 2016.
- INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA **Portaria Conjunta nº1 de 29 de março de 2010**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 2010. Disponível em:<<http://www.jusbrasil.com.br/diarios/1592872/pg-90-secao-1-diario-oficialda-uniao-dou-de-08-04-2010>>. Acesso em: 19 de agosto 2014.
- KURIHARA, C. H. **Árvore do conhecimento: Sistema Plantio Direto: Micronutrientes**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica (AGEITEC), 2005.
- MEDICINES, A. P. AND V. **Refinement of aquatic exposure estimates in Australian pesticide environmental assessments**. Kingston, 2015.
- MUALEM, Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. **Water Resources Research**, Washington, DC, v. 12, p. 513-522, 1976.
- PEETERS, F. M.; MENGMENG, Q.; XIUYING, P.; VAN DER VALK, H.; CHUANJIANG, T. **Environmental Risk Assessment Handbook For Pesticide Registration in China**. Wageningen, 2014.
- POPP, J.; PETO, K.; NAGY, J. Pesticide productivity and food security. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 33, n. 1, p. 243–255, 2013.
- QUISENBERRY, V. L. et al. A soil classification system for describing water and chemical transport. **Soil Science**, v. 156, n. 5, p. 306-315, 1993.

- SCHNEIDER, M.; HERTL, P.; DÜFER, B. **Runoff of plant protection products from agricultural areas – An evaluation of literature and reflection.** In: Pflanzenschutzmitteleinträge in Oberflächengewässer durch Runoff und Dränung. Ed. Berlin, Biologische Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft. p.63-86. 1997.
- 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.
- VAN ALPHEN, B. J.; STOORVOGEL, 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. et al. PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems. **Statutory Research Tasks Unit for Nature & the Environment**, 2016.
- 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 system: description of processes.** Wageningen UR. Wageningen: 134p. Disponível em: <<http://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/fulltext/377664>>.
- VAN GENUCHTEN, M. Th. **A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils.** Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 44, p. 892-898, 1980.
- VANCLOOSTER, M.; BOESTEN, J. J. T. I.; TREVISAN, M.; et al. A European test of pesticide-leaching models: methodology and major recommendations. **Agricultural Water Management**, v. 44, p. 1–19, 2000.
- 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.
- ZHANG, Taiping; STACKHOUSE Jr, P.W.; CHANDLER, W.S.; HOELL, J.M.; WESTBERG, D.; WHITLOCK, C.H. **A Global Perspective on Renewable Energy Resources: NASA's Prediction of Worldwide Energy Resources (POWER) Project.** Proceedings of the ISES Solar World Congress 2007: Solar Energy and Human Settlement, September 18-21, Beijing, China, 2007.