

**RISCO DE CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR GLIFOSATO:  
Validação do modelo A.R.C.A. em uma lavoura de soja  
no entorno do Distrito Federal**

MARCOS ANTÔNIO DE SOUZA

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL

**FACULDADE DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS**

**RISCO DE CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR GLIFOSATO: Validação do  
modelo A.R.C.A. em uma lavoura de soja no entorno do Distrito Federal.**

**MARCOS ANTÔNIO DE SOUZA**

**ORIENTADOR: HENRIQUE MARINHO LEITE CHAVES, PhD**

**TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS**

**PUBLICAÇÃO PPG EFL TD – 038/2014**

**BRASÍLIA – DF, 28 de março de 2014**

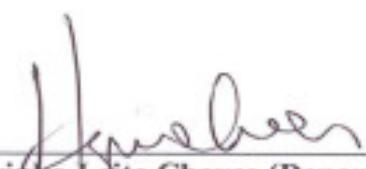
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

RISCO DE CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR GLIFOSATO: VALIDAÇÃO  
DO MODELO ARCA EM UMA LAVOURA DE SOJA NO ENTORNO DO  
DISTRITO FEDERAL


MARCOS ANTÔNIO DE SOUZA

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS, DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL, DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR.

APROVADA POR:


  
Prof<sup>o</sup> Dr. Henrique Marino Leite Chaves (Departamento de Engenharia Florestal - EFL/UnB);  
(Orientador)

  
Prof<sup>o</sup> Dr. Cesar Koppe Grisolia (Departamento de Genética e Morfologia - GEM/UnB);  
(Examinador Externo)

  
Prof<sup>o</sup> Dr. Geraldo Resende Boaventura (Instituto de Geociências - IG /UnB);  
(Examinador Externo)

  
Prof<sup>o</sup> Dr. Mauro Eloi Nappo (Departamento de Engenharia Florestal - EFL/UnB);  
(Examinador Interno)

  
Prof<sup>o</sup> Dr. Luiz Antônio Correa Lucchesi (Universidade Federal do Paraná - UFPR);  
(Examinador Externo)

  
Prof<sup>o</sup> Dr. Alcides Gatto (Departamento de Engenharia Florestal - EFL/UnB);  
(Examinador Suplente)

Brasília, 28 de março de 2014

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

RISCO DE CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR GLIFOSATO: Validação do modelo  
A.R.C.A. em uma lavoura de soja no entorno do Distrito Federal.

MARCOS ANTÔNIO DE SOUZA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Henrique Marinho Leite Chaves

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

PUBLICAÇÃO PPG EFL TD – 38/2014

BRASÍLIA – DF, 28 de março de 2014

## FICHA CATALOGRÁFICA

Souza, Marcos Antônio de.  
S729r Risco de contaminação da água por glifosato : validação do modelo ARCA em uma lavoura de soja no entorno do Distrito Federal / Marcos Antônio de Souza. -- 2014. xx, 140 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Florestal, Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, 2014  
Inclui bibliografia.

Orientação: Henrique Marinho Leite Chaves.

1. Pesticidas - Avaliação de riscos. 2. Água - Poluição. 3. Glifosato. 4. Água - Teor de glifosato. I. Chaves, Henrique Marinho Leite. II. Título.

CDU 632.954

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade de Brasília. Acervo 1015409.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SOUZA, M. A. de (2014). Risco de contaminação da água por glifosato: Validação do modelo A.R.C.A. em uma lavoura de soja no entorno do Distrito Federal. (Tese de Doutorado em Engenharia Florestal), Publicação PPGEFL. TD – 38/2014 Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, 2014.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Marcos Antônio de Souza

TÍTULO: Risco de contaminação da água por glifosato: Validação do modelo A.R.C.A. em uma lavoura de soja no entorno do Distrito Federal.

GRAU: DOUTOR

ANO: 2014

É concedida a Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

---

Marcos Antônio de Souza

Tel: (55) 61 2019.5655 / 9622.3265

E-mail: msouza@ana.gov.br

À família

Dedico!

## AGRADECIMENTOS

Primeiro, à Deus pelo milagre da vida e por sua infinita graça e sabedoria.

Ao meu pai, que já fez sua passagem por essas terras, tirando dela nosso sustento, e que sempre sonhou ter um filho “doutô”... E, também, a todos meus familiares pelo carinho e apoio incondicional.

Ao Prof. Henrique Chaves, meu orientador e amigo, sempre acessível e disposto a ajudar.

Aos ilustres membros da banca examinadora, Professores Geraldo Boaventura, César Grisólia, Luiz Lucchesi e Mauro Nappo, pelas valiosas correções, contribuições e trocas de conhecimento.

Aos grandes companheiros da Agência Nacional de Águas - ANA, que em muito auxiliaram na elaboração desse trabalho, em especial ao Guga, Leo Piau e Edmilson.

Aos Especialistas em Recursos Hídricos Dr. Eder Pozzebon e Dr. Luciano Meneses, pelo apoio de primeira hora e pelas contribuições valiosas.

Aos amigos que fiz na Fazenda Bandeirinha, em especial ao Fábio Zanchet e Marcinho, pela atenção, colaboração e apoio logístico, que em muito facilitaram a execução desse trabalho.

Aos amigos da EMATER Pípiripau, Magela e companhia, pelo excelente apoio.

Ao Pedro e Chiquinho e aos outros muitos amigos que fiz no Departamento de Engenharia Florestal - EFL da UnB, colegas de curso, funcionários e professores, pela excelência de seus trabalhos e pelo ótimo ambiente de estudos, em especial aos Professores Reginaldo, Alcides, Eraldo, Ildeu e Reuber, pela disponibilidade e ajuda.

À Vanessa, Daniel e Jessé pela parceria, companheirismo e contribuição valiosa nos trabalhos de campo.

A todos os demais que, de alguma forma, colaboraram para a execução desse trabalho.

Meus mais sinceros e profundos agradecimentos!

*“Todas as substâncias  
são venenos, não existe nenhuma  
que não o seja. A dose correta é  
que diferencia um remédio  
de um veneno.”*

*Paracelsus, 1443 -1541.*



## RESUMO

SOUZA, Marcos Antônio de, Universidade de Brasília. Março de 2014. **Risco de contaminação da água por glifosato: Validação do modelo A.R.C.A. em uma lavoura de soja no entorno do Distrito Federal.** Orientador: Henrique Marinho Leite Chaves. Examinadores: Mauro Elói Nappo, Alcides Gatto, Geraldo Resende Boaventura, Luiz Antônio Corrêa Luchesi, César Koppe Grisólia.

O glifosato é um herbicida pós-emergente não-seletivo de ampla utilização em várias culturas, irrigadas ou de sequeiro, desde a fase pré-plantio até a fase produtiva. É o herbicida mais utilizado no mundo, devido à adoção do seu uso no manejo das lavouras ter-se mostrado vantajoso em relação a vários métodos de controle de plantas daninhas, inclusive a capina manual. Se utilizado de forma inadequada pode provocar fitotoxicidade e risco de contaminar e causar danos na biota, e também em seres humanos. Pesquisa conduzida para avaliar os mecanismos de transporte e interação desse produto com as variáveis ambientais, em uma gleba rural localizada na bacia hidrográfica do ribeirão Pípiripau - GO/DF, indica mobilidade e transporte da ordem de 0,007% do total de glifosato aplicado na lavoura para a água do escoamento superficial. Nesse compartimento, para o caso estudado, os parâmetros adotados pelo Modelo de Avaliação do Risco de Contaminação Ambiental por Pesticidas - A.R.C.A., como a distância do cultivo ao corpo hídrico, conteúdo de argila e tipo de manejo do solo, influenciaram diretamente nos achados de concentração do ingrediente ativo nas amostras analisadas. Os dados laboratoriais indicam que o modelo A.R.C.A. foi construído com precisão, por representar adequadamente o sistema real, podendo ser utilizado com facilidade e segurança em programas de redução do risco de contaminação ambiental por pesticidas.

**Palavras-chave:** Movimentação de pesticidas, indicadores de contaminação, glifosato.

## ABSTRACT

SOUZA, Marcos Antônio de, Universidade de Brasília. March of 2014. **Risk of water contamination by glyphosate: Validation A.R.C.A. model in a soybean crop to surrounding the Federal District.** Advisor: Henrique Marinho Leite Chaves. Examiners: Mauro Elói Nappo, Alcides Gatto, Geraldo Resende Boaventura, Luiz Antônio Corrêa Luchesi, César Koppe Grisólia.

Glyphosate is the most used non selective herbicide in the world. If used improperly entails risk of environmental contamination. Research conducted to evaluate the transport mechanisms and interaction of this product with environmental variables, in a small farm located in watershed of Pípiripau stream - GO / DF, indicates mobility and transporting of the order of 0.007% of glyphosate applied to the crop in water runoff. In this compartment, for the case studied, the parameters adopted by the Model Risk Assessment of Environmental Contamination by Pesticides – A.R.C.A., as the distance from the body of water, clay content and type of soil management, influenced directly the findings concentration of the active ingredient in the samples. Laboratory data indicate that the model A.R.C.A. was built with accuracy, by adequately represent the real system, and can be used safely by programs to reduce the risk of environmental contamination by pesticides.

Keywords: mobility of pesticides, contamination indicators, glyphosate.

## RESUMÉ

SOUZA, Marcos Antônio de, Universidade de Brasília. Mars de 2014. **Risque de contamination de l'eau par le glyphosate: Validation A.R.C.A. modèle dans une culture de soja à entourant le Distrito Federal.** Advisor: Henrique Marinho Leite Chaves. Examineurs: Mauro Elói Nappo, Alcides Gatto, Geraldo Resende Boaventura, Luiz Antônio Corrêa Luchesi, César Koppe Grisólia.

Le glyphosate est l'herbicide le plus utilisé sélective non dans le monde. Si elle est utilisée incorrectement entraîne le risque de contamination de l'environnement . Les recherches menées pour évaluer les mécanismes de transport et de l'interaction de ce produit avec les variables d'environnement , dans une petite ferme située dans le bassin versant du ruisseau Pipiripau - aller / DF , indique la mobilité et le transport de l'ordre de 0,007% de glyphosate appliquées à la culture dans les eaux de ruissellement . Dans ce compartiment , pour le cas étudié , les paramètres retenus par l'évaluation du modèle de risque de contamination de l'environnement par les pesticides – A.R.C.A., comme la distance entre le plan d'eau, la teneur en argile et le type de gestion des sols, influencé directement la concentration des conclusions de l' actif ingrédient dans les échantillons. Les données de laboratoire indiquent que le modèle A.R.C.A. a été construit avec une précision, par adéquatement représenter le système réel, et peut être utilisé en toute sécurité par des programmes visant à réduire le risque de contamination de l'environnement par les pesticides.

**Mots-clés:** mobilité des pesticides , indicateurs de contamination , glyphosate.

## RESUMEN

SOUZA, Marcos Antônio de, Universidade de Brasília. Marzo de 2014. **Riesgo de contaminación del agua por glifosato: Validación del modelo A.R.C.A. en una cultura de soja en las proximidades el Distrito Federal.** Supervisor: Henrique Marinho Leite Keys. Examinadores: Mauro Eloi Nappo, Alcides Gatto, Geraldo Resende Boaventura, Luiz Antônio Corrêa Luchesi, César Koppe Grisólia.

El glifosato es un herbicida pos-emergente no selectivo de amplio uso en diferentes cultivos, de irrigación o de secano, desde antes de la siembra hasta la fase de producción. Es el herbicida más utilizado en el mundo, debido a la adopción de su uso en los cultivos han demostrado ser ventajoso en relación a varios métodos de control de malezas, incluyendo deshierbe manual. Si se utiliza incorrectamente puede causar fitotoxicidad riesgo de infectar y causar daños a la biota, y también en los seres humanos. Las investigaciones realizadas para evaluar los mecanismos de transporte y la interacción del producto con las variables ambientales en una zona situada en la cuenca del río Pípiripau - GO / DF, indica movilidad y el transporte del orden de 0,007% de glifosato aplicados en la agricultura para la escurrimiento superficial. En este compartimiento, para el caso estudiado, los parámetros adoptados por el modelo de Evaluación del Riesgo de Contaminación Ambiental por pesticidas – A.R.C.A., ya que la distancia del cuerpo de agua, contenido de arcilla y el tipo de manejo del suelo, bajo la influencia directa de la concentración de hallazgos el ingrediente activo en las muestras. Los datos de laboratorio indican que el modelo A.R.C.A. fue construida con precisión, por representar adecuadamente el sistema real, y se puede utilizar con facilidad y seguridad en los programas gubernamentales para reducir el riesgo de contaminación ambiental por pesticidas.

**Palabras clave:** manejo de pesticidas, indicadores de contaminación, glifosato.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Demandas consuntivas de recursos hídricos no Brasil em 2011.....	30
Figura 2.2 – Processos de contaminação da água por pesticidas.....	33
Figura 2.3 – Processos e impactos dos pesticidas no ambiente aquático.....	38
Figura 2.4 – Fluxo de massa $f$ , ao cruzar um elemento de área.....	39
Figura 2.5 – Esquema de propagação de uma pluma poluente por convecção.....	40
Figura 2.6 – Classificação toxicológica do glifosato.....	51
Figura 2.7 – Estrutura química do glifosato e do AMPA.....	52
Figura 2.8 – Mecanismo de ação do glifosato nas plantas.....	53
Figura 2.9 – Reações bioquímicas do glifosato.....	53
Figura 2.10 – Rotas de degradação microbiológica do glifosato.....	54
Figura 2.11 – Mecanismos de interação do glifosato com o solo.....	55
Figura 2.12 – Constante de dissociação do glifosato.....	57
Figura 3.1 – Localização da bacia do Pípiripau.....	72
Figura 3.2 – Perfil de uso do solo da bacia do Pípiripau.....	73
Figura 3.3 – Área de estudo e pontos de coleta de amostras.....	75
Figura 3.4 – Pluviômetro instalado na área de estudo.....	76
Figura 3.5 – Precipitação média mensal da bacia do Pípiripau.....	77
Figura 3.6 – Principais classes de solos da bacia do Pípiripau.....	77
Figura 3.7 – Amostras compostas de solo dos pontos de amostragem.....	78
Figura 3.8 – Diagrama triangular com as diversas classes de textura de um solo.....	80
Figura 3.9 – Declividade da bacia do Pípiripau.....	81
Figura 3.10 – Esquema dos pontos de instalação dos equipamentos de amostragem.....	82
Figura 3.11 – Preparação das sementes de soja para plantio na Fazenda Bandeirinha.....	83
Figura 3.12 – Plantio direto de soja na Fazenda Bandeirinha.....	83
Figura 3.13 – Aplicação de glifosato pós plantio na Fazenda Bandeirinha.....	83
Figura 3.14 – Caixa de Gerlach adaptada por Morgan.....	86
Figura 3.15 – Instalação dos kits de amostragem de água do escoamento superficial.....	86

Figura 3.16 – Esquema para extração de amostras de água percolada.....	87
Figura 3.17 – Conjunto para amostragem de água percolada.....	87
Figura 3.18 – Extrator de amostras de água percolada.....	88
Figura 3.19 – Extração de amostras de água percolada na área de vereda.....	88
Figura 3.20 – Perfuração para instalação de coletores de material percolado na lavoura....	88
Figura 3.21 – Instalação de coletores de material percolado.....	89
Figura 3.22 – Vedação dos pontos de coleta do escoamento subsuperficial.....	89
Figura 3.23 – Coleta de amostras compostas de água superficial.....	89
Figura 3.24 – Esquema de locação dos pontos de coleta.....	90
Figura 3.25 – Coleta de amostra em área de lavoura.....	94
Figura 3.26 – Instalações de apoio da Fazenda Bandeirinha.....	94
Figura 3.27 – Turbidímetro portátil para análise de amostras.....	94
Figura 3.28 – Calibração do turbidímetro.....	95
Figura 3.29 – Perfil colorimétrico das primeiras amostras analisadas.....	95
Figura 3.30 – Embalagem das amostras para envio ao laboratório.....	95
Figura 3.31 – Instalações do laboratório BIOAGRI em Uberlândia – MG.....	95
Figura 3.32 – Conteúdo de argila C versus coeficiente de adsorção de pesticidas $K_f$ .....	98
Figura 3.33 – Seção transversal hipotética do terreno.....	99
Figura 3.34 – Passos sequenciais para validação de modelos.....	104
Figura 4.1 – Tentativa de extração de material percolado na área de lavoura: Nov/12.....	108
Figura 4.2 – Tentativa de extração de material percolado na área de vereda.....	108
Figura 4.3 – Tentativa de extração de material percolado na área de lavoura: Jan/13.....	108
Figura 4.4 – Kits de amostragem instalados no ponto P3 em área de lavoura.....	109
Figura 4.5 – Coleta de amostra no ponto P2, lavoura.....	109
Figura 4.6 – Coleta de amostra no ponto P1, lavoura.....	109
Figura 4.7 – Coleta de amostra no ponto PV, testemunha.....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Resultados analíticos da composição do solo da área de estudo.....	79
Tabela 3.2 – Primeira aplicação de glifosato. Preparação para o plantio.....	84
Tabela 3.3 – Segunda aplicação. Preparação para o plantio.....	84
Tabela 3.4 – Terceira aplicação de glifosato. Preparação do plantio.....	85
Tabela 3.5 – Quarta aplicação. Pós plantio.....	85
Tabela 3.6 – Preparação das sementes de soja.....	85
Tabela 3.7 – Parâmetros de vulnerabilidade do A.R.C.A. e seus intervalos e escores.....	98
Tabela 3.8 – Classificação da vulnerabilidade à contaminação do A.R.C.A.....	100
Tabela 3.9 – Classificação do potencial de contaminação de pesticidas.....	102
Tabela 3.10 – classificação do risco global de contaminação por pesticidas.....	103
Tabela 3.11 - Classificação do risco de contaminação da água superficial por glifosato.....	105
Tabela 4.1 - Médias de turbidez das campanhas de amostragens e respectiva classificação de Duncan (5%).....	109
Tabela 4.2 - Medias de turbidez das amostras do escoamento superficial (NTU) nos três períodos de coleta, e a respectiva classe de Duncan, a 5% de probabilidade.....	110
Tabela 4.3 - Valores médios da concentração de glifosato por ponto e campanha de amostragem.....	111
Tabela 4.4 – Médias, desvios-padrão e classes de Duncan para concentração de glifosato nos distintos pontos de amostragem (média das três campanhas).....	112
Tabela 4.5 - Médias das concentrações de glifosato nas diferentes campanhas de amostragem na vertente.....	113
Tabela 4.6 – Percentual de transporte do glifosato via escoamento superficial.....	116
Tabela 4.7 – Aplicação dos parâmetros do A.R.C.A. aos dados da pesquisa.....	117
Tabela 4.8 – Risco de Contaminação na área de estudo calculado pelo A.R.C.A.....	118

Tabela 4.9 – Comparação de resultados do risco de contaminação da água superficial em campo por glifosato versus informações e cálculos do modelo A.R.C.A.....	119
--	-----

## **LISTA DE GRÁFICOS**

Gráfico 4.1 – Pluviograma da Fazenda Bandeirinha.....	107
Gráfico 4.2 – Correlação glifosato versus posição dos pontos de amostragem.....	114
Gráfico 4.3 – Correlação glifosato versus percentual de argila.....	114
Gráfico 4.4 – Correlação glifosato versus dias decorridos pós-plantio.....	115



## LISTA DE ABREVIATURAS

- 3 R – Conceito da Sustentabilidade, cujo significado é Reduzir, Reutilizar e Reciclar.
- A.R.C.A. – Avaliação do Risco de Contaminação da Água por Pesticidas.
- ABRH – Associação Brasileira de Recursos Hídricos
- AMPA – Ácido aminometilfosfônico, é o principal metabólito do glifosato.
- ANA – Agência Nacional de Águas.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
- APP – Áreas de Preservação Permanente.
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente.
- ECO 92 – Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento 92.
- EFL / UnB – Departamento de Engenharia Florestal da Universidade de Brasília.
- EMATER – Empresa de Assistência Técnica Rural do DF.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.
- EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina.
- EPSPS – 5-enol-piruvil-shiquimato-3-fosfato sintetase, uma enzima vegetal.
- FAO / ONU – Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação.
- GEO BRASIL – Relatórios sobre o Estado e Perspectivas do Meio Ambiente no Brasil.
- GLI – Glifosato.
- i.a. – Ingrediente Ativo.
- IAA – Ácido Indol Acético, presente em vegetais.
- IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
- IDA – Ingesta Diária Aceitável.
- ISAAA – International Service for the Acquisition of Agri-Biotech Applications.
- KCL – Cloreto de Potássio.
- LMR – Limite Máximo de Resíduos.
- NTU – Unidade Nefelometrica de Turbidez.
- OMS – Organização Mundial da Saúde.

P + L – Produção Mais Limpa.

PAL – Fenil Alanina Amoniliase, uma enzima vegetal.

PEP – Fosfoenolpiruvato, presente nos vegetais.

PL – Produção Limpa.

USEPA – United States Environmental Protection Agency.

WWF – World Wide Fund for Nature.

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	xii
LISTA DE TABELAS .....	xiv
LISTA DE GRÁFICOS.....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xvi
1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1 OBJETIVOS.....	25
1.1.1 OBJETIVO GERAL.....	25
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
1.2 PROBLEMATIZAÇÃO E HIPÓTESES DA PESQUISA.....	26
1.2.1 PROBLEMA CENTRAL DO PROJETO DE PESQUISA.....	27
1.2.2 HIPÓTESE PRINCIPAL.....	27
1.2.3 HIPÓTESE SECUNDÁRIA.....	28
1.2.4 QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS.....	28
1.3 ESCOPO DA TESE.....	28
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	29
2.1 A PRODUÇÃO LIMPA NO CAMPO.....	29
2.2 PROCESSOS DE CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR PESTICIDAS.....	33
2.2.1 TRANSPORTE DE PESTICIDAS NO AMBIENTE.....	38
Convecção.....	40
Difusão.....	41
Dispersão.....	42
2.2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PESTICIDAS.....	43
Solubilidade em água.....	44
Coeficiente de partição n-octanol-água.....	44
Meia-vida.....	45
Pressão de vapor.....	45
Coeficiente de adsorção ao carbono orgânico.....	46
Constante da Lei de Henry.....	47
Constante de equilíbrio ácido.....	48
Constante de equilíbrio básico.....	49
2.3 GLIFOSATO.....	50
2.3.1 TIPOS, FINALIDADES DE USO E MÉTODOS DE APLICAÇÃO.....	50

2.3.2 CARACTERÍSTICAS E MECANISMO DE AÇÃO DO GLIFOSATO.....	52
2.3.3 COMPORTAMENTO DO GLIFOSATO NO SOLO.....	54
2.3.4 INTERAÇÕES COM OUTROS PRODUTOS.....	58
2.3.5 AMOSTRAGEM E MONITORAMENTO DO GLIFOSATO EM CAMPO.....	59
2.3.6 ESTUDOS BIOTOXICOLÓGICOS.....	61
2.4 MODELAGEM E INDICADORES DE RISCO PARA PESTICIDAS.....	63
2.5 COMPARAÇÕES ENTRE MODELOS DE SIMULAÇÃO.....	66
2.5.1 O ÍNDICE GUS.....	67
2.5.2 O MODELO SWAT.....	68
2.5.3 O MODELO HYDRUS – 2D.....	70
3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	72
3.1 ÁREA DE ESTUDO.....	72
3.1.1 GLEBA E CULTURA OBJETO DO ESTUDO.....	74
3.1.2 CLIMA.....	76
3.1.3 SOLOS.....	77
3.1.4 TOPOGRAFIA.....	81
3.1.5 HIDROSEDIMENTOLOGIA.....	82
3.1.6 TRATOS CULTURAIS.....	82
3.2 AMOSTRAGEM E EQUIPAMENTOS.....	85
3.2.1 ÁGUA DO ESCOAMENTO SUPERFICIAL.....	86
3.2.2 ÁGUA DO MATERIAL PERCOLADO.....	87
3.2.3 ÁGUA SUPERFICIAL.....	89
3.3 LOCAÇÃO DAS SEÇÕES DE AMOSTRAGEM.....	90
3.4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO E DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	91
3.4.1 VARIÁVEIS ESTUDADAS.....	91
3.4.2 REPETIÇÕES E AMOSTRAGEM.....	91
3.4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	92
3.5 ANÁLISES LABORATORIAIS.....	93
3.6 APLICAÇÕES E ESPECIFICIDADES DO MODELO A.R.C.A.....	96
3.6.1 VULNERABILIDADE AMBIENTAL.....	97
3.6.2 POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO.....	100
3.6.3 ESTIMATIVA DO RISCO GLOBAL DE CONTAMINAÇÃO.....	102
3.6.4 MANEJO DO RISCO DE PESTICIDAS.....	103
3.7 VALIDAÇÃO DO MODELO A.R.C.A.....	104

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	107
4.1 PRECIPITAÇÃO NO PERÍODO DE ESTUDO.....	107
4.2 ESCOAMENTO SUBSUPERFICIAL E MATERIAL PERCOLADO.....	108
4.3 ESCOAMENTO SUPERFICIAL.....	108
4.3.1 TURBIDEZ.....	109
4.3.2 GLIFOSATO.....	111
4.4 CORRELAÇÕES ENTRE AS VARIÁVEIS ESTUDADAS.....	113
4.5 MOVIMENTAÇÃO DO GLIFOSATO NA ÁREA DE ESTUDO.....	116
4.6 APLICAÇÃO DO MODELO A.R.CA.....	117
4.7 VALIDAÇÃO DO MODELO A.R.C.A.....	118
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
Anexo: Planilha Excel com os dados de pesquisa.....	139

# 1 INTRODUÇÃO

A Política Nacional de Recursos Hídricos tem como um dos seus fundamentos que "a gestão dos recursos hídricos deve sempre proporcionar o uso múltiplo das águas", por meio do seu uso racional e da integração com a gestão ambiental e de uso do solo (BRASIL, 1997).

Entretanto, devido ao incremento da demanda pela água destinada ao abastecimento público, industrial e agrícola, o uso múltiplo das águas tem provocado o surgimento de conflitos regionais que envolvem aspectos ambientais e operacionais, independentemente da finalidade de uso principal desse recurso natural (BRAGA, 2005).

A ocorrência desses conflitos, e a constatação da inexistência de critérios técnicos e de procedimentos a serem utilizados na concessão de Outorgas de Uso dos Recursos Hídricos para a bacia hidrográfica do Ribeirão Pípiripau – DF, levaram ao entendimento da necessidade de formulação de um Plano Diretor de Recursos Hídricos da Bacia e da construção de um processo de gestão para a região, especialmente no tocante aos instrumentos legais determinados pela Lei 9.433/97 (BRASIL, 1997) e a criação de uma estrutura gestora semelhante a um Pró - Comitê de Bacia.

A criação dessa estrutura gestora, em síntese, buscou “democratizar” a distribuição das águas da bacia através da formação de um Grupo de Trabalho - GT amplo, envolvendo usuários de água, comunidade e o poder público. Esse GT vem trabalhando intensamente, desde 2005, para garantir a disponibilidade hídrica e os usos múltiplos da água na bacia do Pípiripau e, no decorrer desse tempo, vários questionamentos foram feitos em relação à qualidade da água e do solo, evidenciando problemas crônicos, tais como processos erosivos e contaminação das águas, decorrentes, em boa medida, da remoção de matas ciliares e alterações do sistema de manejo agrícola<sup>1</sup>.

Sobre esse aspecto, é importante salientar que é muito comum, quando se trata do aproveitamento de recursos hídricos de uma região, que alguns fatores se tornem críticos: o recurso é quantitativamente escasso, sua qualidade não é compatível com os usos que dele

---

<sup>1</sup> Uma das alterações observadas na região do Pípiripau foi a eliminação das curvas de nível nas glebas agrícolas, a fim de facilitar as manobras dos novos maquinários utilizados no sistema de plantio direto.

são feitos, a oferta do bem não é homogênea no espaço e no tempo ou, a sua utilização não é sustentável do ponto de vista ambiental (KELMAN, 2006).

Sabe-se que a sustentabilidade ambiental é fundamental à sobrevivência dos seres vivos na Terra e está diretamente ligada à qualidade dos recursos naturais, principalmente em relação àqueles fatores considerados limitantes do crescimento das populações biológicas: o solo e a água. Dentre os diversos usos dos recursos hídricos, a agricultura – realizada de maneira intensiva na região do Pípiripau – quando associada ao uso excessivo de pesticidas e ao desmatamento, é tida, junto com o lançamento de efluentes domésticos e industriais<sup>2</sup>, como um dos usos mais perdulários e potencialmente nocivos aos ecossistemas aquáticos e florestais, ameaçando sua sustentabilidade.

O principal impacto negativo da atividade agrícola no cotidiano das pessoas, está relacionado à utilização de produtos potencialmente perigosos à saúde humana e ao ambiente, muitos dos quais podem constituir resíduos passíveis de lixiviação e de serem transportados via escoamento superficial, vindo a contaminar o solo e mananciais de água utilizados para abastecimento público (NASH, 1968). O desenvolvimento acelerado da agricultura intensiva agrava essa problemática da contaminação do solo e da água, vez que tem levado ao aumento da necessidade do uso de pesticidas (ISAAA, 2013).

O termo genérico pesticida é utilizado para designar substâncias químicas utilizadas no controle de quaisquer organismos indesejáveis para a agricultura (USEPA, 1985). Podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou quanto aos organismos alvo. Quanto à estrutura podem ser organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, triazinas, benzimidazóis, etc. Quanto ao alvo podem ser inseticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas, etc.

Os resíduos destes produtos químicos podem migrar no ambiente, vindo a contaminar a população local. No Brasil, foram relatados oito mil casos de intoxicação aguda<sup>3</sup> por pesticidas somente em 2010<sup>4</sup>, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (2011).

---

<sup>2</sup> A associação entre o uso pouco racional da água nos centros urbanos, elevadas perdas nos sistemas de distribuição e falta de investimentos em saneamento básico, indicam que esse setor é mais perdulário que os setores agrícola e industrial, por indisponibilizar água de qualidade para diversos outros usos.

<sup>3</sup> Esses dados se referem à exposição e contato direto com os produtos.

Outro problema associado ao uso de pesticidas é a dificuldade de aplicação de estudos práticos em campo a fim de avaliar seu comportamento, e a determinação da fonte e origem das contaminações, devido à dispersão difusa dos resíduos nos compartimentos ambientais<sup>5</sup>.

Nesses casos, sugere-se fazer uso de indicadores indiretos e de técnicas de modelagem para avaliação dos processos de transporte e movimentação dos pesticidas em campo, sendo que nem sempre se encontram indicadores e modelos adequados aos problemas locais, principalmente devido à ausência de dados consistidos e confiáveis (CHAVES, 2010).

Devido à gravidade de toda essa problemática dos pesticidas, surgiram, nas duas últimas décadas, algumas alternativas para redução do uso desses compostos: a produção orgânica (livre de produtos químicos sintéticos), a gestão integrada do controle de pragas, a biotecnologia, o uso de bioinseticidas, ferormônios, radiação gama, técnicas de plantio direto, etc.

No entanto, essas alternativas não se popularizaram o suficiente para atender a crescente demanda por alimentos, salvo a adoção do plantio direto<sup>6</sup>, que atinge cerca de nove milhões de hectares no Brasil (WWF, 2013).

Nesse contexto, ocorreu o advento dos organismos transgênicos, que surgiram como uma promessa de melhorar a vida humana e preservar o meio ambiente. Entretanto, a necessidade do uso agrícola de produtos químicos potencialmente tóxicos se intensificou, pois, apesar dos organismos modificados geneticamente serem resistentes a algumas pragas, não reduzem completamente os danos causados por estas no desenvolvimento das culturas (ISAAA, 2013).

---

<sup>4</sup> Até a data de defesa da presente tese (28 de março de 2014), o último relatório publicado pelo SINITOX/FIOCRUZ se refere ao ano de 2009, registrando 5.253 casos de intoxicação por agrotóxicos de uso agrícola, dos quais 46,9 % de natureza ocupacional e 47,8 % relativas a tentativa de suicídio. Informações disponíveis em: [http://www.fiocruz.br/sinitox\\_novo/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=357](http://www.fiocruz.br/sinitox_novo/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=357).

<sup>5</sup> Compartimentos ambientais: atmosfera, solo, flora, fauna, água subterrânea e água superficial.

<sup>6</sup> Plantio Direto é a técnica de semeadura que consiste na inoculação da semente no solo não revolvido, sem prévia aração ou gradagem niveladora, usando semeadeiras especiais. Um pequeno sulco ou cova é aberto com profundidades e larguras suficientes para garantir a adequada cobertura e contato da semente com o solo. O Plantio Direto é a mais importante ação ambiental brasileira em atendimento às recomendações da conferência da Organização das Nações Unidas – Eco 92 e da Agenda 21 (WWF, 2013).



Além disso, vários cultivares foram desenvolvidos com a finalidade de serem resistentes a alguns herbicidas, aumentando, assim, o consumo desses insumos no campo<sup>7</sup>, a exemplo do que ocorreu com a soja RR<sup>8</sup> da Monsanto.

Dentre os vários tipos de herbicidas comercializados no Brasil, destacam-se aqueles produtos com largo espectro de ação, os chamados não seletivos. O glifosato [N-(fosfonometil)glicina] é um desses produtos, classificado como herbicida não-seletivo, sistêmico e pós-emergente, citado em vários artigos como o mais utilizado mundialmente, e encontrado em várias formulações, produzidas por diferentes fabricantes (BRITO et al., 2002).

Apesar de o glifosato (i.a.) ser tido como pouco tóxico (IUPAC, 2013), existem artigos científicos que demonstram evidências de efeitos deletérios à saúde humana (DALLEGRAVE et al., 2003). Outros artigos associam o citado produto à toxicidade ambiental, causando danos indiretos às plantas e provocando resistência em organismos, que podem se adaptar ao herbicida após o seu uso prolongado em campo (YAMADA et al., 2007). Neste contexto, é importante ressaltar que as formulações comerciais contendo misturas de glifosato (i.a.) e outras substâncias, a exemplo do surfactante polietoxilato de taloamine (POEA) presente no Roundup, apresentam maior toxicidade que o ingrediente ativo original (GRISÓLIA, 2005).

Em função do risco associado acima e, também, dada a ampla utilização das formulações contendo glifosato em todo o mundo, o desenvolvimento de métodos de coleta e amostragem que permitam a detecção e quantificação desse herbicida, em amostras na matriz água, são de suma importância para a gestão dos recursos naturais, já que permite a disponibilização de informações necessárias ao controle do seu uso, de tal forma a possibilitar a correta tomada de decisões.

Da mesma forma, a identificação de bons indicadores e modelos de avaliação de risco de contaminação da água por pesticidas podem auxiliar no processo de gestão ambiental e dos recursos hídricos, vez que poderão orientar o manejo mais adequado dos

---

<sup>7</sup> Dados da EMBRAPA (2010) apontam um aumento no consumo de pesticidas da ordem de 700% nos últimos 50 anos, frente a um aumento de área plantada de cerca de 70 %.

<sup>8</sup> A variedade de soja denominada *Roundup Ready* (RR), é modificada geneticamente para ser resistente ao herbicida glifosato, que, dessa forma, pode ser aplicado sobre a lavoura, visto que esta é resistente ao seu ingrediente ativo (i.a.). Esse fato fez com que o herbicida glifosato se tornasse o produto agrotóxico mais utilizado no mundo (YAMADA et al., 2007).

sistemas produtivos locais, de forma a minimizar riscos e buscar a gestão integrada dos recursos naturais.

Nesse contexto, o presente trabalho apresenta e avalia as técnicas de manejo e uso do solo em uma gleba agrícola localizada na porção goiana da bacia do ribeirão Pípiripau, sobretudo no que se refere ao perfil de movimentação e transporte do glifosato na matriz água, correlacionando esse processo a diversas variáveis ambientais. Os dados primários gerados na pesquisa de campo serão confrontados com dados e achados da revisão de literatura, de forma a avaliar a aplicabilidade do modelo de Avaliação do Risco de Contaminação da Água por Pesticidas - A.R.C.A., elaborado pela área de Manejo de Bacias do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade de Brasília.

Por último, espera-se que os dados gerados na pesquisa e, também, os resultados e conclusões desse trabalho, sejam replicáveis, e possam ser adaptados para bacias hidrográficas similares e adotados por instituições públicas e privadas em programas de minimização de riscos e pagamento por serviços ambientais em todo o território nacional.

## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar o risco de contaminação da água superficial e subterrânea de uma gleba agrícola do cerrado pelo glifosato, correlacionando esse risco com variáveis fisiográficas e ambientais da área, buscando validar o modelo A.R.C.A.

### **1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Identificar os tratamentos culturais aplicados à área de estudo;
2. Avaliar a qualidade da água superficial, do escoamento superficial, e do percolado na área de estudo, com ênfase no parâmetro glifosato;
3. Estudar o mecanismo de transporte e movimentação do glifosato na gleba de estudo;

4. Correlacionar a concentração do glifosato presente nas amostras de água superficial provenientes da área de estudo com parâmetros ambientais relevantes, tais como textura do solo, teor de matéria orgânica, precipitação, dentre outros;
5. Analisar o modelo proposto por CHAVES (2010), para Avaliação do Risco de Contaminação da Água por Pesticidas – A.R.C.A., com vistas a sua validação.

## **1.2 PROBLEMATIZAÇÃO E HIPÓTESES DA PESQUISA**

A despeito do avanço da consciência dos produtores rurais em relação à sustentabilidade ambiental, a atividade econômica ainda é o elemento norteador do agronegócio brasileiro, acarretando, numa análise reducionista, na superexploração dos recursos ambientais, tidos, por parte da população brasileira e mundial, como infinitos e inesgotáveis.

Em consequência do incremento da atividade econômica brasileira, e no intuito de aumentar a produtividade a fim de atender a forte e crescente demanda por alimentos, fibras e energia, bem como na tentativa de melhorar a margem de lucro na agricultura, tem-se adotado, cada vez mais, a tecnologia como aliada do homem do campo. Os pacotes tecnológicos implementados em grandes e médias propriedades, de maneira geral, além do maquinário moderno, preconizam o uso de pesticidas como um dos insumos básicos mais importantes e imprescindíveis da produção agrícola.

A aplicação desses produtos, na atualidade, por meio da pulverização aérea, não é diferente, em sua essência e na maioria dos casos, do modelo adotado no início da chamada revolução verde<sup>9</sup>, caracterizado pelo uso excessivo e desnecessário de produtos e pelo desperdício de energia. Esses excessos acarretam riscos de contaminação para os agricultores, para o meio ambiente e, até mesmo, para os consumidores.

O quadro atual do setor agrícola nacional, de forma geral, reflete a utilização pouco sustentável dos recursos naturais, principalmente dos recursos hídricos, vez que a

---

<sup>9</sup> A Revolução Verde, iniciada na década de 1960, pode ser caracterizada como um paradigma derivado da evolução dos conhecimentos da bioquímica e da tecnologia, que definiram uma trajetória baseada no uso intensivo de insumos químicos (fertilizantes e pesticidas) no intuito de aumentar a produtividade agrícola (BORGES FILHO, 2005).

contaminação desse compartimento ambiental por resíduos químicos ocorre de maneira frequente em decorrência da atividade agrícola, o que contribui para a diminuição da disponibilidade hídrica de muitos mananciais utilizados para abastecimento público. Um complicador para essa questão, é que a avaliação e o monitoramento da contaminação, ou do risco de contaminação ambiental por pesticidas, é algo de natureza complexa e multifatorial, sendo difícil a aplicação de estudos práticos em campo.

Uma alternativa para essa problemática é a adoção de técnicas de modelagem que incorporem indicadores integrados de risco de contaminação ambiental por pesticidas, de forma a fornecer aos gestores ambientais e produtores rurais, um ferramental útil para o manejo sustentável da produção agropecuária. Entretanto, apesar de existirem no meio científico diversos modelos e indicadores de risco para pesticidas, devido à complexidade do tema, faz-se necessário a aplicação de estudos em campo para avaliação da eficácia, eficiência e aplicabilidade desses ferramentais, de forma a adequar cada modelo à sua finalidade de uso.

No intuito de propor soluções para os problemas elencados acima, à partir de dados práticos de campo, o presente trabalho tomará como parâmetro de estudo o herbicida glifosato. A escolha de apenas desse parâmetro foi condicionada devido a dificuldades analíticas, o que inviabilizou a adoção de um escopo maior de pesticidas. Além disso, o glifosato é o herbicida mais utilizado no mundo, e seus efeitos sobre o ambiente e a saúde pública ainda não são suficientemente conhecidos, sendo necessária a realização de mais pesquisas sobre o tema.

Ante o exposto, este estudo apresenta a seguinte problematização e hipóteses:

### **1.2.1 PROBLEMA CENTRAL DO PROJETO DE PESQUISA**

Contaminação da água por pesticidas.

### **1.2.2 HIPÓTESE PRINCIPAL**

O glifosato apresenta alguma mobilidade e risco de contaminação da água, pelo menos em um dos compartimentos analisados.

### **1.2.3 HIPÓTESE SECUNDÁRIA**

O modelo A.R.C.A. explica adequadamente o risco de contaminação da água pelo glifosato na área de estudo.

### **1.2.4 QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS**

- Em que medida a atividade agrícola intensiva contribui para a contaminação dos mananciais hídricos por glifosato na área de estudo?
- Qual a correlação entre determinados cultivos e métodos de manejo com o grau de contaminação das águas superficiais por glifosato considerando-se as variáveis ambientais?
- Qual a eficiência e validade do modelo A.R.C.A. para estimativa do risco de contaminação no campo por glifosato, analisando-se a distância da cultura ao corpo hídrico, a vulnerabilidade do solo, e a classe e potencial de contaminação do herbicida?

## **1.3 ESCOPO DA TESE**

Este trabalho está dividido em cinco capítulos. Neste primeiro foram apresentados os elementos básicos que nortearam a pesquisa como a introdução, apresentação do problema, justificativas e os objetivos do estudo. No segundo capítulo é apresentada a revisão de literatura, que traz os conceitos norteadores e os elementos teóricos que serviram de subsídio para o desenvolvimento deste trabalho. No terceiro capítulo são apresentados os materiais e metodologia utilizada, bem como o método proposto para obtenção dos resultados.

No quarto capítulo são apresentados os resultados e discussões a partir dos dados produzidos e dos cenários adotados na pesquisa, assim como o elenco de propostas para manejo do risco de contaminação da água por pesticidas em ambientes com elevada suscetibilidade. No quinto e último capítulo são apresentadas as conclusões e recomendações, ambas elaboradas diante dos achados e procedimentos adotados no desenvolvimento da pesquisa.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 A PRODUÇÃO LIMPA NO CAMPO

No setor industrial, e em outros setores produtivos, como na agricultura, foi incorporada a ideia de que os melhores métodos e sistemas para minimizar o impacto negativo de poluentes<sup>10</sup> é diminuir a sua produção na fonte, e isso se inicia com a revisão dos processos e sistemas que estão sendo utilizados, e a busca das oportunidades para alterá-los, de forma que se obtenha um desenvolvimento sustentável e maior economia dos recursos naturais (KIPERSTOK, 2000).

No entendimento desse conceito alguns estudos foram realizados abordando os temas que podem interferir diretamente no desenvolvimento agroindustrial, e que são amplamente discutidos por ambientalistas preocupados com a preservação e conservação do equilíbrio entre os diversos sistemas naturais que envolvem o homem e o meio ambiente.

Dentre esses temas são aqui mencionadas a **produção limpa** e a **prevenção da poluição**, que apresentam similaridades, principalmente quanto à preocupação na redução dos impactos ambientais negativos, envolvendo práticas de minimização de resíduos (CHRISTIE et al., 1995), que, no caso da produção agrícola, são considerados mais difíceis de serem controlados, uma vez que, na maioria dos processos utilizados na agricultura, ocorre produção de resíduos de substâncias químicas, principalmente fertilizantes e pesticidas, que se dispersam de maneira difusa<sup>11</sup>.

De acordo com LEMOS (1998), a Produção Limpa (PL) ou Produção Mais Limpa (P+L) é uma abordagem para a produção ecoeficiente. Estabelece uma metodologia chamada "do berço ao túmulo", ou seja, os fabricantes devem se preocupar desde o projeto, seleção de matérias primas, processo de produção, consumo, reutilização, reparo,

---

<sup>10</sup> A contaminação dá-se pela introdução (por eventos naturais ou por ações antrópicas) de microrganismos, substâncias químicas e/ou resíduos no meio ambiente numa concentração superior às características desse meio. Já a poluição ocorre quando as características e qualidades alteradas prejudicam os componentes bióticos do ecossistema (MAUND et al., 1997).

<sup>11</sup> A poluição difusa pode ocorrer em área rural ou urbana, em decorrência de diversos fatores geradores, de origem antrópica, provocando a dispersão de resíduos gasosos, líquidos e sólidos nos diversos compartimentos ambientais, não sendo possível determinar com precisão a origem desses resíduos (LIBOS et al., 2003).

reciclagem (3R)<sup>12</sup> até a disposição final dos produtos. As principais características de um bem produzido segundo os critérios da Produção Limpa são:

- Utilização de materiais menos tóxicos e reutilizáveis;
- Processos limpos e com baixo consumo de energia;
- Mínima utilização de embalagens;
- Fácil de montar, desmontar, consertar e reciclar;
- Destinação final ambientalmente adequada gerida pelo fabricante.

Ao analisar a aplicação desses processos e conceitos ao setor agrícola, observa-se que a água é o principal meio de transporte de resíduos produzidos no campo. De acordo com a Figura 2.1, elaborada pela Agência Nacional de Águas (ANA, 2012), a utilização consuntiva da água no país é dividida da seguinte forma: 72% irrigação, 9% consumo humano, 7% industrial, 11% dessedentação animal.

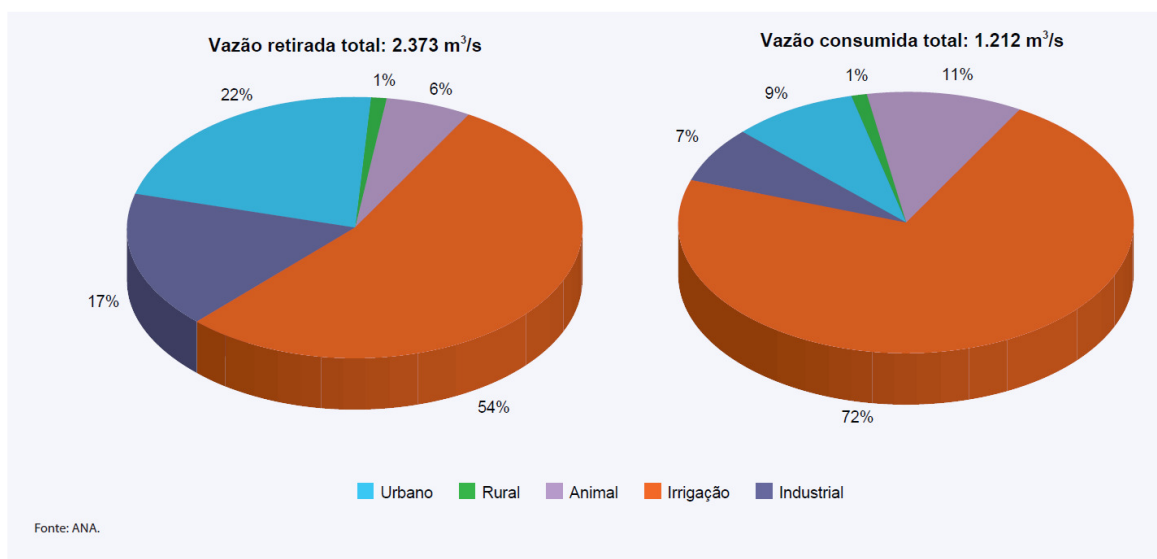


Figura 2.1 - Demandas consuntivas de recursos hídricos no Brasil em 2011. Fonte: ANA, 2012.

Analisando-se esses dados, é possível afirmar que a agricultura é o maior usuário dos recursos hídricos e, ao mesmo tempo e, potencialmente, um de seus maiores poluidores, devido à disposição de resíduos sólidos e aplicação de pesticidas e fertilizantes acarretarem no aumento da concentração de resíduos químicos, sais, e metais pesados em solos e águas superficiais e subterrâneas (SOARES, 2005).

<sup>12</sup> Um dos princípios básicos da educação ambiental é o conceito dos 3R: Reduzir, Reutilizar e Reciclar os resíduos produzidos nas diversas atividades humanas (SILVA & KOMATSU, 2014).

Sendo a água um dos principais veículos para o transporte de poluentes no solo, a quantificação dos fluxos e a análise da sua qualidade são fundamentais para se avaliar os riscos de contaminação que a agricultura pode causar ao meio ambiente (CHAVES, 2004). Outros fatores a serem considerados são o tipo e quantidade de pesticidas utilizados na bacia hidrográfica monitorada, características ambientais, tecnificação e tipo de atividade agrícola adotada.

Em relação aos pesticidas, tem-se que alguns produtos não são fortemente adsorvidos pela fração orgânica do solo e, portanto, são passíveis de serem transportados nos processos de lixiviação e escoamento superficial, principalmente em cultivos irrigados (ANDRADE et al., 2004). Em seu trabalho, ANDRADE et al. (2004) demonstra que excedentes de água<sup>13</sup> propiciaram maior lixiviação de pesticidas, levando à conclusão da existência de uma relação direta entre a lâmina d'água presente na superfície do solo e a lixiviação, evidenciando, assim, a importância do manejo adequado da agricultura para proteção do meio ambiente.

Além disso, concentrações elevadas de resíduos de pesticidas na água percolada podem se constituir em risco à saúde humana, principalmente se essa água for obtida para consumo em cisternas próximas às áreas contaminadas. Felizmente, o risco de contaminação das águas subterrâneas profundas não é alto dado os efeitos adsorptivos do solo (ANDRADE et al., 2004).

Analisando essa problemática, observa-se que a transferência de moléculas de pesticidas e outros produtos químicos no ambiente é determinada por vários processos, tais como a evaporação, a lixiviação, o escoamento superficial e a adsorção. O solo, por ser um corpo aberto e reativo, funciona como um receptor e um agente tamponante para certas moléculas, diminuindo assim a probabilidade de contaminação das águas.

Contudo, o uso e o manejo inadequado do solo reduzem sua capacidade produtiva além de ocasionar a perda de sedimentos e aumentar o escoamento superficial devido a uma menor taxa de infiltração, aumentando assim a probabilidade de contaminação dos mananciais de água.

---

<sup>13</sup> Em áreas onde existe ocorrência de escoamento superficial acentuado ou onde se observam sistemas de drenagem artificial a propensão para contaminação das águas superficiais é maior do que das águas subterrâneas (JAYACHANDRAN et al., 1994).



Outro aspecto importante, e, que é necessário ressaltar, é que a produção agrícola da região do Pípiripau, bacia objeto de estudo da presente tese, é constituída por culturas que exigem uma alta frequência de aplicação de pesticidas, sendo, também, componentes importantes da dieta dos brasileiros. Estudos da Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade de Brasília (CONCEIÇÃO, 2004) mostram que a exposição humana aos resíduos de compostos químicos nos alimentos produzidos na bacia do Pípiripau contribuiu com até 6,4% da ingestão diária aceitável de resíduos químicos.

Por outro lado, a despeito de alguns estudos demonstrarem que os resíduos de pesticidas nos alimentos raramente excedem os Limites Máximos Recomendados - LMR<sup>14</sup>, pouco ainda se sabe sobre o risco de contaminação dos solos e das águas superficiais e subterrâneas por produtos químicos de alto potencial toxicológico, pois pouco se tem estudado sobre o assunto, principalmente em relação à lixiviação e percolação de resíduos. Entretanto, é possível inferir que o risco existe, aumentando à medida que cresce o número e a quantidade desses produtos comercializados no Brasil. Um exemplo da gravidade desse problema foi a ocorrência de mortandade de peixes nas bacias hidrográficas dos rios São Francisco e Paraná (ITAIPU, 2006), provavelmente devido à contaminação por pesticidas.

Outro fator preocupante é que, no caso dos pesticidas, o Estado Brasileiro sempre se mostrou condescendente com as grandes corporações agroindustriais no aspecto regulatório e, principalmente, fiscalizatório do uso e comercialização de produtos (MELGAREJO, 2014), que, muitas vezes estão proibidos em países desenvolvidos tais como os herbicidas triazínicos e o inseticida endosulfan.

Aliado à relativa falta de controle do comércio de produtos, existem várias falhas no processo de detecção dos resíduos, o que torna difícil o monitoramento ambiental do uso dos pesticidas, tendo como agravante o fato das grandes corporações lançarem, com frequência, novos produtos com ingredientes pouco conhecidos pelo agricultor brasileiro (MELGAREJO, 2014).

---

<sup>14</sup> O risco à saúde humana em decorrência do uso de pesticidas é determinado pela ingestão diária aceitável (IDA) e pelo limite máximo de resíduo (LMR) do produto nos alimentos. A IDA é expressa em mg kg<sup>-1</sup> de massa corpórea, estabelecida por longa avaliação toxicológica em animais experimentais, definida como sendo “a quantidade de uma substância química que pode ser ingerida diariamente pelo homem durante toda a vida, sem risco apreciável a sua saúde, à luz dos conhecimentos disponíveis na época da avaliação”. Já o LMR é definido como a “quantidade máxima de resíduo de agrotóxico oficialmente aceita no alimento, em decorrência da aplicação adequada numa fase específica, desde sua produção até o consumo, expressa em partes do agrotóxico, afim ou seus resíduos por milhão de partes de alimento – ppm” (ANVISA, 2011).

Felizmente, nas últimas décadas, essa cultura condescendente para com os pesticidas tem mudado, pois o Estado tem tentado controlar a produção, utilização, comercialização, exportação e importação de produtos conhecidos como pesticidas ou biocidas, e seus afins, por meio da aprovação da Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002.

A partir dessa contextualização, far-se-á uma revisão de literatura sobre os processos de contaminação da água por pesticidas, e sobre modelagem e aplicações de indicadores de risco para pesticidas, realizadas nos tópicos a seguir.

## 2.2 PROCESSOS DE CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR PESTICIDAS

O processo de dispersão dos pesticidas após sua aplicação no campo é definida pela sua partição e reação química entre os compartimentos ambientais solo, água, atmosfera e componentes bióticos do ecossistema, sobretudo espécies vegetais (SILVA & FAY, 2004), conforme pode ser observado na Figura 2.2.

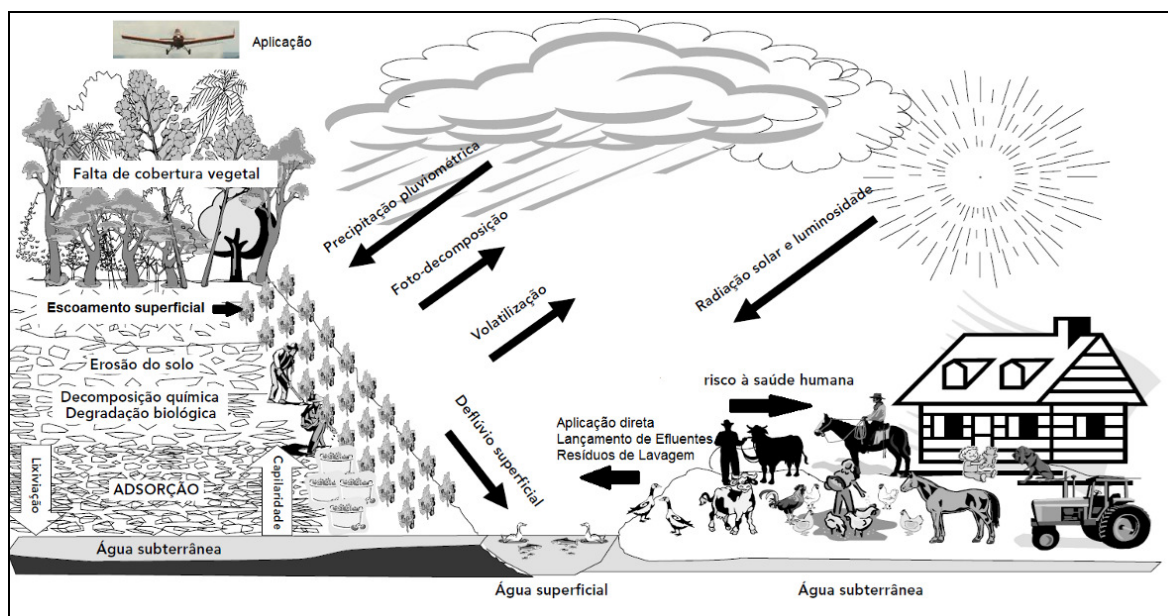


Figura 2.2 - Processos de contaminação da água por pesticidas. Adaptado de VEIGA et al. (2006).

Para avaliar o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas observam-se, preliminarmente, as características físicas e químicas dos compostos aplicados, bem como as propriedades do solo (CHAVES, 2010), uma vez que este é um corpo reativo que participa ativamente no processo de dispersão e distribuição

daqueles produtos. Essas características determinam o efeito biológico do pesticida e a extensão da sua disseminação no ambiente (FALCONER, 2002).

O solo é o recurso natural mais instável e suscetível à contaminação quando modificado, ou seja, quando sua camada protetora, a cobertura vegetal, é removida (TUCCI, 2002). Também se constitui na principal via de contaminação das águas superficiais e subterrâneas por pesticidas, decorrente dos processos erosivos e de transporte de sedimentos (BRASIL, 2002).

As modificações antrópicas tornam o ambiente mais suscetível aos processos de transporte<sup>15</sup> de partículas constituintes do solo, vez que tais processos ocorrem naturalmente pela ação de eventos como precipitação (erosão hídrica), vento (erosão eólica), ondas, marés, e erosão geológica que é responsável pela formação da superfície terrestre (ENDRES et al., 2006).

A erosão hídrica desagrega e transporta o material erodido com grande facilidade. A água da chuva ao precipitar sobre um solo desprovido de vegetação desagrega partículas que, conforme seu tamanho, são facilmente carregadas via escoamento superficial e subsuperficial (VEIGA et al., 2006). Esse tipo de erosão apresenta-se sob seis diferentes formas (OLIVEIRA, 2006):

- Laminar: desgasta o solo uniformemente;
- Sulcos, canais ou ravinas: apresenta sulcos sinuosos ao longo dos declives, formados pelo escoamento das águas das chuvas no terreno, dando origem a “**caminhos preferenciais**”;
- Embate: ocorre pelo impacto das gotas de chuva no solo, estando este desprovido de vegetação;
- Desabamento: ocorrem em terrenos arenosos. Sulcos provocados pelas chuvas sofrem novos atritos de correntes d’água vindo a desmoronar, aumentando suas dimensões com o passar do tempo, o que dá origem a voçorocas;

---

<sup>15</sup> O processo de transporte de partículas pode ser influenciado, direta ou indiretamente, pelas técnicas de uso, manejo e conservação do solo adotadas pelos produtores rurais. Técnicas de preparo reduzido tendem a reduzir a perda de solo via transporte de sedimentos (CHAVES, 2010).

- **Queda:** se dá com a precipitação da água por um barranco, formando uma queda d'água e provocando o solapamento de sua base com desmoronamentos periódicos originando sulcos;

- **Vertical:** transporte de partículas e materiais solubilizados através do solo. A porosidade e agregação do solo influenciam na natureza e intensidade do processo podendo formar horizontes de impedimento ou deslocar nutrientes para e pelas raízes das plantas.

Alguns fatores são determinantes para o estabelecimento de processos erosivos, os quais podem ser classificados como extrínsecos e intrínsecos (NASCIMENTO, 1998).

- **Extrínsecos**

- I. Naturais: chuva, vento e ondas;

- II. Ocasionais ou antrópicos: cobertura e manejo do solo.

- **Intrínsecos**

- I. Declividade;

- II. Comprimento da rampa;

- III. Tipo e composição do solo.

A melhor técnica para prevenção dos processos erosivos é a manutenção da cobertura vegetal, que reduz tanto o escoamento superficial quanto a erosão (TUCCI, 2004). Em áreas onde o equilíbrio solo-vegetação foi rompido a perda de solo é maior do que em áreas onde esse equilíbrio foi mantido (DOMINGOS, 2006), aumentando-se o escoamento superficial na mesma proporção, com conseqüente aumento do risco de contaminação da água via transporte de resíduos adsorvidos aos sedimentos (CHAVES, 2010).

A velocidade de perda de solo tem forte correlação com a declividade e comprimento da rampa (CHAVES & ALIPAZ, 2007). Quanto maior for a declividade, maior será a velocidade com que a água irá escoar, conseqüentemente, maior será o volume de solo e colóides carregados (TUCCI, 2004). Quanto maior a rampa, maior a quantidade ou volume de água escoada. Em alguns casos, a depender do tipo de solo, o comprimento da rampa maior, associado a baixas declividades, pode reduzir o efeito erosivo, vez que a capacidade de infiltração e a permeabilidade do solo podem ser

favorecidas diminuindo o escoamento superficial, principalmente em áreas com boa cobertura vegetal (FERREIRA, 2002).

Por sua vez, a quantidade de matéria orgânica presente no solo limita a erosão e a difusão de poluentes no ambiente, reduzindo o risco de contaminação da água, devido seu poder adsorptivo (ZAK, 1994). A atividade biológica, que ocorre em função da quantidade de matéria orgânica presente no solo, decompõe os poluentes em componentes mais simples e contribui para a manutenção das propriedades físicas e bioquímicas necessárias para a fertilidade e estrutura dos solos, melhorando a infiltração e a retenção da água, aumentando a Capacidade de Troca Catiônica - CTC, e contribuindo para o acréscimo da produtividade no campo (ZILLI, 2003).

As práticas convencionais de uso e manejo do solo tendem a reduzir a quantidade de matéria orgânica disponível, podendo impactar áreas adjacentes não agrícolas e contribuir para o processo de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas (SANTOS, 2011). Isso acontece porque os contaminantes armazenados no solo podem ser liberados em processos distintos, dado o solo estar mais exposto.

Nesse contexto, os pesticidas, dependendo da sua concentração e do seu comportamento no ambiente, são considerados importantes contaminantes porque podem ultrapassar os limites de capacidade de armazenamento e de efeito tampão<sup>16</sup> do solo, contaminando a cadeia alimentar, o que dá origem aos fenômenos da Bioacumulação<sup>17</sup> e da Biomagnificação<sup>18</sup>, pondo em risco a biodiversidade e a saúde humana (MILHOME et al., 2009).

A contaminação, tanto do solo quanto da água, por pesticidas pode ser classificada, de acordo com a sua fonte de origem, em pontual e difusa (LIBOS et al., 2003). A contaminação pontual está geralmente associada a fontes confinadas, como num aterro sanitário ou ponto específico de lançamento de efluentes, por exemplo. Representa

---

<sup>16</sup> Poder tampão: capacidade de resistência do solo a mudanças bruscas de pH, exigindo maiores doses de calcário para atingir os valores desejados de saturação por bases (V%) ou pH. Solos mais ricos em matéria orgânica e/ou com maior CTC apresentam maior tamponamento.

<sup>17</sup> Bioacumulação: processo através do qual os seres vivos absorvem e retêm substâncias químicas no seu organismo através do ambiente que os envolve, também chamado de processo de bioconcentração.

<sup>18</sup> Biomagnificação: processo através do qual os seres vivos absorvem e retêm substâncias químicas no seu organismo de forma indireta a partir da cadeia alimentar. À medida que se aumenta o nível trófico, maior será a quantidade de químicos acumulados no ser vivo, uma vez que este, além dos compostos que o seu organismo já absorveu, vai ainda concentrar os que provêm da alimentação.

risco localizado para o solo e água, caso o ambiente de armazenamento dos resíduos contaminados não esteja devidamente impermeabilizado ou o lançamento não seja tratado. Já a contaminação difusa está geralmente associada à deposição atmosférica de substâncias contaminantes, como na aplicação aérea de fertilizantes e pesticidas, sendo o seu principal efeito o colapso do efeito tampão do solo e a contaminação de águas superficiais e subterrâneas (SANTOS, 2010).

A deposição atmosférica de contaminantes ácidos diminui gradualmente o efeito tampão dos solos, favorecendo a lixiviação de nutrientes, com subsequente perda de fertilidade do solo, eutrofização de águas, redução da atividade biológica e da biodiversidade (PEREIRA, 2004).

Outro problema relacionado ao uso e manejo do solo e que agrava a questão da contaminação da água por pesticidas é o aumento da compactação e da impermeabilização das glebas agrícolas. A compactação do solo ocorre quando este é sujeito a uma pressão mecânica devido ao uso constante, e de longa data, de máquinas e implementos agrícolas ou sobrepastoreio, em especial se o solo não apresentar boas condições de manejo, sendo a compactação das camadas mais profundas do solo muito difícil de reverter (REICHERT et al., 2007).

Esses processos (compactação e impermeabilização) reduzem o espaço poroso entre as partículas do solo, deteriorando a sua estrutura e estabilidade, e, conseqüentemente, dificultando a penetração e o desenvolvimento de raízes, a capacidade de armazenamento de água, o arejamento, a fertilidade, e a atividade biológica (TORRES & SARAIVA, 1999). Além disso, ocorre diminuição da infiltração, aumentando-se os riscos de erosão e de cheias, conseqüências do escoamento superficial elevado (TUCCI, 2004).

Outras formas de contaminação das águas por pesticidas, sobretudo as superficiais, são a aplicação direta para controle de macrófitas e outros organismos aquáticos (LUNA et al., 2010) e a deposição de efluentes provenientes da lavagem de aviões agrícolas após a pulverização das lavouras e de equipamentos diversos utilizados na aplicação dos pesticidas, que podem ser lançados nos corpos d'água sem o devido tratamento (FURTADO, 2012).

A contaminação dos corpos d'água por pesticidas em decorrência do uso agrícola do solo depende da dinâmica desses compostos, já que além do carreamento pela ação dos ventos com posterior precipitação, a mobilidade dos pesticidas a partir do solo contribui de forma significativa para sua chegada ao rio (ISENSEE, 1991). Nesse sentido, vários pesquisadores apontam impactos dos pesticidas sobre a fauna aquática (MAUND et al., 1997), conforme Figura 2.3, outros buscam quantificar a carga desses pesticidas em bacias hidrográficas, determinando concentrações letais e efeitos sobre a cadeia trófica (MONTAÑES & HATTUM, 1995; SIEFERT et al., 1989).

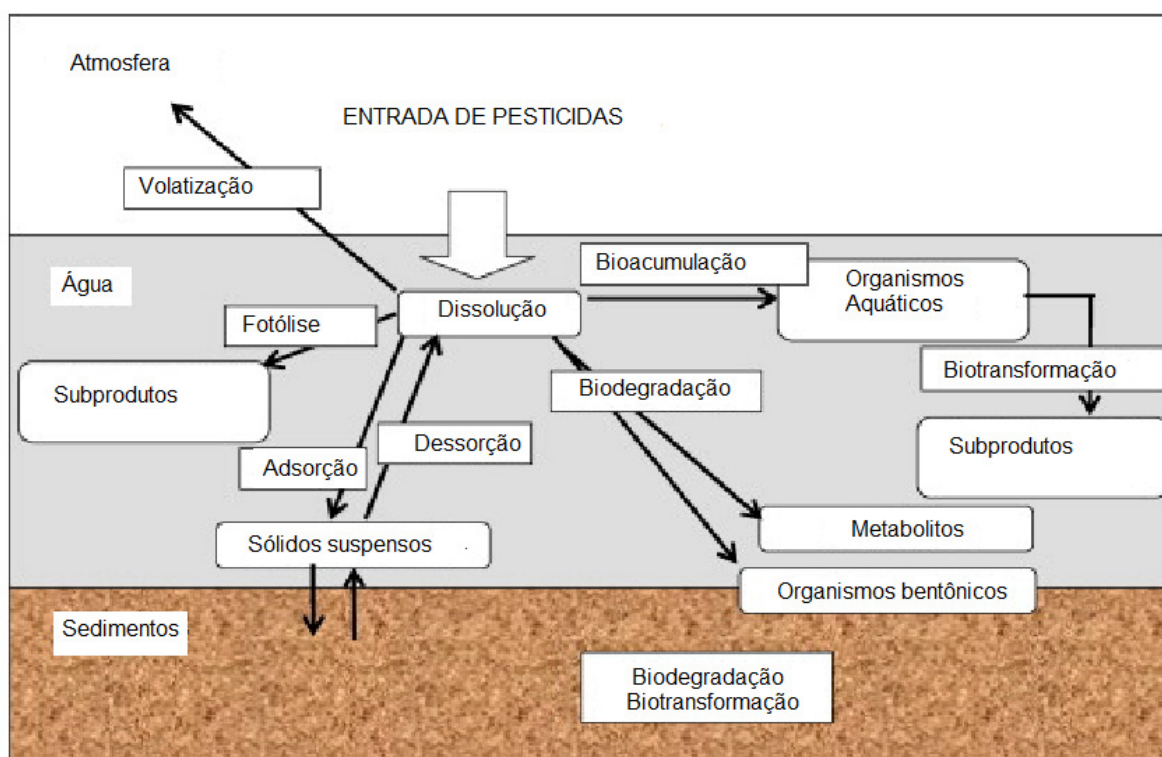


Figura 2.3 - Processos e impactos dos pesticidas no ambiente aquático.

Esses estudos indicam que as características que influenciam diretamente no risco de contaminação do ambiente por pesticidas são os mecanismos de transporte e processos de dispersão, decomposição e deposição desses produtos nos compartimentos ambientais, além das propriedades físico-químicas destes compostos, e por isso será feita, nos próximos tópicos, breve revisão dessas propriedades e dos mecanismos citados.

## 2.2.1 TRANSPORTE DE PESTICIDAS NO AMBIENTE

O processo de transporte e movimentação de pesticidas no ambiente é similar ao de qualquer outro soluto (CORREIA et al., 2010). Essas substâncias são encontradas nos

diferentes compartimentos do ambiente: Na fase sólida, adsorvidas às partículas; na fase líquida, dissolvidas na solução; e, na fase gasosa, dissolvidas no ar. Nestes termos, a quantidade de pesticidas, ou soluto, num determinado compartimento ambiental é calculada pela sua concentração no ambiente estudado, seja em massa, volume, molar, ou fração, de acordo com a seguinte equação (SILVA, 2008):

$$C_t = \rho_a C_a + \theta C_l + a C_g \quad (2.1)$$

Onde,

$C_t$ , massa total de soluto;

$C_a$ , concentração de soluto adsorvido às partículas sólidas;

$C_l$ , concentração de soluto dissolvido na solução;

$C_g$ , concentração de soluto na fase gasosa;

$\rho_a$ , massa volumétrica do sólido;

$\theta$ , teor de água do sistema estudado;

$a$ , teor de ar volumétrico.

A dispersão ambiental dos pesticidas se dá por fluxo de massa,  $f$ , que é uma grandeza vetorial, dada a sua intensidade, direção e sentido. Representa a quantidade de massa do soluto que passa, por unidade de tempo, através da área do vetor (Figura 2.4).

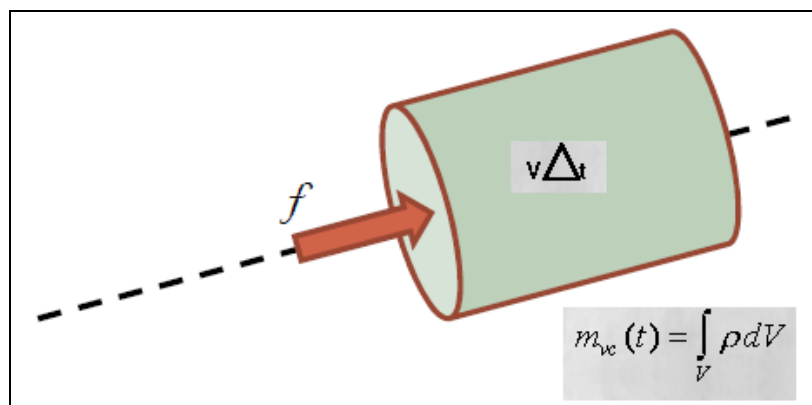


Figura 2.4 - Fluxo de massa  $f$ , ao cruzar um elemento de área.

Em determinadas situações, como no caso da poluição da zona não saturada do solo, das águas subterrâneas e superficiais por pesticidas, é necessário quantificar o transporte e o fluxo de solutos no ambiente, a fim de se estimar a velocidade de dispersão e a distribuição das concentrações do poluente ao fim de um determinado intervalo de tempo



(FAVERO et al., 2007). Para a quantificação dos fluxos de solutos é preciso conhecer os mecanismos de transporte desses produtos, que são:

- a) Convecção;
- b) Difusão;
- c) Dispersão hidrodinâmica.

Estes mecanismos ocorrem individualmente ou em simultâneo, de acordo com as características do sistema estudado.

### Convecção

É o processo de transporte de substâncias em solução ou suspensão no meio fluido (CAMEIRA, 2002). A substância é transportada na mesma direção e sentido do movimento do fluido e com a mesma velocidade, ou seja por fluxo de massa. No caso de uma propagação para jusante, por convecção, de uma aplicação por pulso num curso de água, desprezando-se o processo de difusão, o tamanho da pluma poluente e a concentração no seu centro de massa mantêm-se constante (CAMEIRA, 2002). Essa é uma característica básica do processo de convecção, conforme ilustra a Figura 2.5.

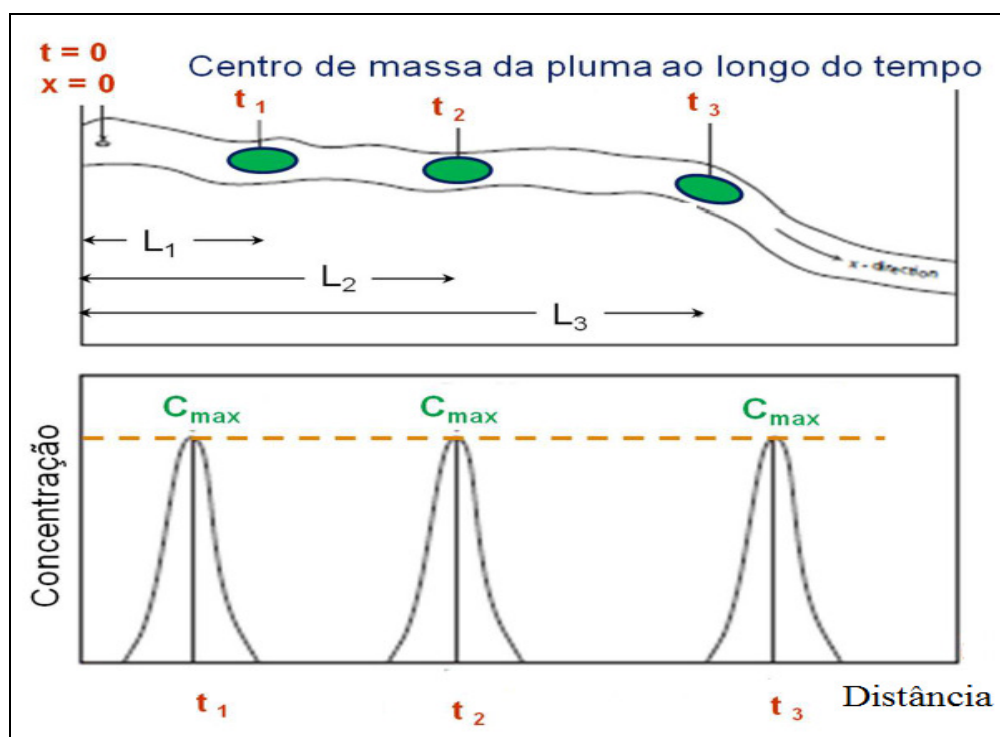


Figura 2.5 - Esquema de propagação de uma pluma poluente por convecção, onde  $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$  representam o tempo transcorrido após aplicação,  $x$  representa a direção do fluxo,  $L$  a distância percorrida e  $C$  a concentração do poluente. Fonte: CAMEIRA, 2002.

O cálculo do fluxo de soluto no processo de convecção é dado por (COSTA, 2001):

$$\Phi_{\text{sol}}^{\text{C}} = \Phi_{\text{w}} \times C_{\text{sol}} \quad (2.2)$$

Onde:

$\Phi_{\text{w}}$  = fluxo do fluido transportador [ $\text{L T}^{-1}$ ]; e

$C_{\text{sol}}$  = concentração do soluto no fluido [ $\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$ ].

Quando os fluxos de água no solo são elevados, o transporte convectivo é o principal mecanismo de transporte de solutos (COSTA, 2001). A quantidade de soluto transportado deste modo depende da concentração do soluto na solução do solo e da densidade de fluxo de água no solo, de acordo com a Lei de Darcy, dada por:

$$V = K \cdot i \quad (2.3)$$

Onde,

$V$  = Velocidade de descarga em (cm/s ou m/s);

$K$  = Constante de permeabilidade (cm/s ou m/s);

$i$  = Gradiente hidráulico [ $i = h/L$ , sendo:  $L$  = Altura da amostra (cm);  $h$  = Carga hidráulica (cm)].

## **Difusão**

A difusão, molecular ou turbulenta, é um fenômeno de transporte de matéria onde um soluto é transportado devido aos movimentos das moléculas de um meio fluido (líquido ou gás), inclusive pelo movimento térmico de todas as partículas em temperaturas acima do zero absoluto (BIRD et al., 2004). Estes movimentos fazem com que, do ponto de vista macroscópico, o soluto passe das zonas mais elevadas de concentração para zonas de baixa concentração.

A difusão molecular de um solvente ocorre no sentido inverso, ou seja, de uma solução menos concentrada para uma solução mais concentrada. Este processo de difusão do soluto ou solvente é extremamente importante no processo de transporte de pesticidas (RUTHERFORD, 1994).

A taxa de movimentação de pesticidas no ambiente, no caso da difusão, é dada em função da temperatura do ambiente, viscosidade do fluido solvente e tamanho (massa) das partículas envolvidas, mas não em função da concentração, pois a difusão pode ocorrer onde não existe um gradiente de concentração, tendo, em todos os casos, como resultado, uma mistura gradual de substâncias (INCROPERA & DEWITT, 2003).

Sob esse aspecto ressalte-se que a equação de transporte de uma dada substância numa lâmina d'água se baseia no princípio de conservação de massa, considerando-se a variação de quantidade de massa em um determinado volume controle. Em condições conservativas, essa equação pode ser expressa matematicamente por (CSANADY, 1973):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left( E_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( E_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( E_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2.4)$$

Onde,

u, v, w, são componentes da velocidade nas direções x, y, z;

C, é a concentração de cada constituinte no instante t; e

$E_x$ ,  $E_y$ , e  $E_z$ , são os coeficientes de difusão turbulenta nas direções x, y, e z.

Essa equação pode ser simplificada, se considerarmos o fluxo apenas na direção longitudinal x para uma seção de área A, da seguinte forma (CSANADY, 1973):

$$\frac{\partial(AC)}{\partial t} + \frac{\partial(AuC)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( AE_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.5)$$

Nessa equação simplificada, o termo da esquerda representa o processo de convecção (advecção) e o da direita o de difusão turbulenta.

### **Dispersão:**

É a combinação de dois mecanismos: Difusão Molecular, decorrente do gradiente de concentração do contaminante no domínio do fluxo e Dispersão Hidrodinâmica, que é a diferença de velocidade de fluxo nos canais vazios do solo (poros), que faz com que a solução se disperse (CAMEIRA, 2002). É de difícil quantificação, porém pode ser descrita

matematicamente como o parâmetro  $\alpha$ , que pode ter diferentes valores nas direções longitudinal e lateral, dependendo das características do meio.

De maneira geral, os mecanismos de transporte ocorrem simultaneamente e são regidos pelas Leis de Fick. Em fluxos com altas velocidades de percolação, o processo predominante de transporte de contaminantes é a dispersão mecânica. Já em baixas velocidades ( $V < 1,6 \cdot 10^{-10}$  m/s), o contaminante migra por meio da difusão molecular. Ressalte-se que uma dada substância pode se espalhar por difusão mesmo em condições hidrostáticas ( $V = 0$ ).

## 2.2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PESTICIDAS

Os pesticidas possuem características distintas em função da sua estrutura atômica, dos seus ingredientes ativos e dos seus arranjos moleculares. Essas características específicas determinam as propriedades físico-químicas de cada produto<sup>19</sup> (BCPC, 1994). Quando se analisam as interações dos pesticidas (i.a.) com os compartimentos ambientais, sobretudo os recursos hídricos, as principais características a serem analisadas são (AMARO, 2005):

- Solubilidade em água ( $S_w$ );
- Coeficiente de partição n-octanol-água ( $K_{ow}$ );
- Meia-vida ( $t_{1/2}$ );
- Pressão de vapor ( $P$ );
- Coeficiente de adsorção ou de afinidade ao carbono orgânico ( $K_{oc}$ );
- Constante da Lei de Henry ( $K_H$ );
- Constante de equilíbrio ácido ( $pK_a$ );
- Constante de equilíbrio básico ( $pK_b$ );

Dada a importância dessas características para o escopo da tese, elas serão detalhadas nos próximos tópicos.

---

<sup>19</sup> As formulações comerciais dos pesticidas podem se comportar de maneira distinta do ingrediente ativo no ambiente, devido à mistura com outras substâncias químicas tais como os surfactantes, que podem ser mais tóxicas e mais persistentes que o pesticida i.a., a exemplo do POEA presente no Roundup (GRISÓLIA, 2005).

## Solubilidade em Água

Dentre as várias propriedades dos pesticidas, a solubilidade em água é uma das mais importantes. Trata-se da concentração máxima da molécula ou ingrediente ativo puro do pesticida solúvel em água a determinada temperatura (VILLA et al., 2011). Pesticidas altamente solúveis apresentam baixa sorção em solos e sedimentos em função da baixa afinidade com colóides do solo, com algumas exceções como o glifosato, por exemplo, (PICCOLO et al., 1994).

A solubilidade do pesticida em água determina sua transformação e degradação nos processos de fotólise, hidrólise e oxidação e nos processos de biotransformação (VILLA et al., 2011). Portanto, quanto maior a solubilidade do produto na água, maior o risco de contaminação.

## Coefficiente de Partição N-Octanol-Água ( $K_{ow}$ )

O  $K_{ow}$  representa a razão entre a concentração de um pesticida na fase n-octanol saturado em água, e a sua concentração na fase aquosa saturada em n-octanol (PIASAROLO et al., 2008). É determinado em laboratório utilizando-se um sistema de duas fases líquidas (uma aquosa e a outra com o n-octanol), e o resultado é obtido quando o sistema atinge o equilíbrio.

O coeficiente de partição,  $K_{ow}$ , para uma substância S, é definido como (PIASAROLO et al., 2008):

$$K_{ow} = [S] \text{ octanol} / [S] \text{ água} \quad (2.6)$$

Por uma questão de conveniência, o valor de  $K_{ow}$  deve ser convertido uma vez que a sua amplitude é muito grande, aplicando-se o logaritmo de base 10 (CHAVES, 2010). O  $K_{ow}$  está relacionado com a solubilidade em água, com o fenômeno de bioconcentração de pesticidas nos seres de vida aquática, e com o processo de transporte de pesticidas no solo, dentre outros. Esses processos dependem, sobretudo, do balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do pesticida (DE CARVALHO DORES et al., 2001).

Pesticidas que apresentam valores de  $\log_{10} K_{ow}$  maior que 4 tem afinidade com materiais lipídicos e com a fração orgânica do solo. Pesticidas que apresentam valores de  $\log_{10} K_{ow}$  menor que 1 possuem característica hidrofílica. Para compostos ionizáveis, o  $K_{ow}$  é dependente do pH do produto (MONTGOMERY, 1997).

Simplificando, quanto maior o  $K_{ow}$ , maior a taxa de adsorção da partícula ao solo e menor o risco de contaminação da água.

### **Meia-Vida ( $t_{1/2}$ )**

Todo elemento químico se desintegra, ou decai, a uma velocidade específica, que é característica própria de cada elemento (CNEN, 2013). A meia-vida de um pesticida representa o tempo transcorrido, em dias, para o seu decaimento exponencial à metade da concentração inicial.

Essa característica depende tanto das propriedades do produto quanto do compartimento ambiental onde o pesticida está disperso. Sendo assim, a meia-vida de campo de um dado composto é diferente da sua meia-vida em laboratório, e a sua meia-vida na água pode ser diferente daquela apresentada no solo e nos sedimentos (SANCHES et al., 2003).

Esse parâmetro é muito importante para se determinar o potencial de contaminação do composto, existindo tabelas que expressam os valores de meia-vida de diversos produtos (USEPA, 2013). Grosso modo, quanto maior a meia-vida, maior a persistência do pesticida no ambiente e maior, portanto, o seu potencial de contaminação.

### **Pressão de Vapor ( $P$ )**

É uma propriedade dependente da temperatura, e representa a tendência de volatilização de uma determinada substância em seu estado puro. Apesar de indicar a tendência de volatilização de um pesticida, a pressão de vapor não determina a sua taxa de volatilização e tampouco a velocidade em que ela ocorre (DEUBER, 1992). Entretanto, pode-se adotar uma sistemática de classificação de volatilidade de um pesticida em função da sua pressão de vapor (DEUBER, 1992), da seguinte forma:

- $P > 10^{-2}$  mm Hg = alta volatilidade à temperatura ambiente;
- $10^{-4} \leq P \leq 10^{-3}$  mm Hg = média volatilidade à temperatura ambiente;
- $P < 10^{-8}$  mm Hg = não voláteis.

A volatilidade determina o método de aplicação do pesticida (ANDRÉA & PETTINELLI, 2000). Os compostos muito voláteis devem ser incorporados imediatamente ao solo ou utilizados na preparação das sementes na fase de pré-plantio. A aplicação por aspersão de compostos com alta ou média volatilidade favorece o seu aparecimento em fase gasosa e a sua adsorção em partículas atmosféricas, o que facilita o transporte aéreo por longas distâncias (ANDRÉA et al., 2002).

De acordo com a bula do glifosato, a sua pressão de vapor é de  $1,95 \times 10^{-7}$  mm Hg, o que significa que este herbicida possui baixa volatilidade.

### **Coefficiente de Adsorção ou de Afinidade ao Carbono Orgânico ( $K_{oc}$ )**

A adsorção é um processo físico-químico reversível onde moléculas de um dado pesticida são atraídas pelos componentes sólidos ou para a matéria orgânica do solo. Essa atração pode se dar por mecanismos físicos ou químicos tais como reações de transferência de cargas, trocas iônicas e catiônicas, forças de Van Der Waals, ligações covalentes e interações hidrofílicas, hidrofóbicas, ou lipofílicas (LAVORENTI, 1996).

A adsorção consiste na penetração do pesticida nos espaços porosos e microscópicos do solo, sendo que o termo sorção designa o processo geral de retenção das moléculas no solo, havendo distinção entre os processos específicos de adsorção<sup>20</sup> e dessorção<sup>21</sup> do de absorção pelos componentes bióticos do ecossistema.

O  $K_{oc}$  é utilizado em vários indicadores do potencial de lixiviação e contaminação de pesticidas como, por exemplo, o índice GUS (GUSTAFSON, 1989), e pode ser calculado da seguinte forma:

$$K_{oc} = K_d / CO \quad (2.7)$$

---

<sup>20</sup> Adsorção é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente); o grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície.

<sup>21</sup> Dessorção é a transferência de moléculas ou agregados de um sólido para a fase gasosa ou líquida. Um processo comum de dessorção é a evaporação.

Onde,

CO, conteúdo volumétrico de carbono orgânico do solo;

$K_d$ , coeficiente de distribuição do pesticida no solo, calculado do seguinte modo:

$$K_d = C_s / C_w \quad (2.8)$$

Onde,

$C_s$ , concentração do pesticida no solo;

$C_w$ , concentração do pesticida na solução aquosa do solo.

O cálculo do  $K_{oc}$  por meio do cálculo do  $K_d$  não é indicado para pesticidas hidrofílicos ou para solos nos quais a relação entre a fração volumétrica de argila e a fração volumétrica de carbono orgânico seja superior a 40,0. Nesta situação a adsorção ocorre principalmente à argila, em detrimento da adsorção à matéria orgânica ou aos constituintes sólidos do solo (VIGH & DI GUARDO, 1995).

Uma alternativa para esse problema é usar a superfície específica do solo para estimar o valor de  $K_d$ , pois o aumento da adsorção tem forte correlação com o acréscimo da superfície específica que, por sua vez, é função do decréscimo do tamanho das partículas do solo (PARAÍBA et al., 2005).

Os solos argilosos, por possuírem maior superfície específica e devido a presença de colóides, possuem alta capacidade para adsorver pesticidas, e, por isso, o conteúdo de argila no solo pode ser utilizado como um possível indicador de contaminação local por pesticidas, ou seja, quanto maior o conteúdo de argila no solo, menor o potencial de contaminação das águas, sobretudo as subterrâneas (CHAVES, 2010).

### **Constante da Lei de Henry ( $K_H$ )**

A Constante da Lei de Henry ( $K_H$ ), conhecida, também, como coeficiente de partição ambiental ar-água, juntamente com a pressão de vapor ( $P$ ) aponta a tendência de volatilização de um pesticida ou sua capacidade de permanecer ligado à fase aquosa. Geralmente, quanto maior o  $K_H$ , maior a tendência de volatilização, podendo haver variação em função do aumento da temperatura (DEUBER, 1992).



Pode ser definido pela equação:

$$K_H = P_i / C_i \quad (2.9)$$

Onde,

$P_i$ , pressão de vapor parcial da molécula na interface ar-água;

$C_i$ , concentração da molécula na interface ar-água.

Da mesma forma que a pressão de vapor, para a constante de Henry pode-se adotar uma sistemática de classificação de volatilidade de um pesticida (DEUBER, 1992), da seguinte forma:

- $K_H > 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$  = alta volatilidade à temperatura ambiente;
- $10^{-7} \leq K_h \leq 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$  = média volatilidade à temperatura ambiente;
- $K_H < 10^{-7} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$  = baixa volatilidade.

Simplificando, quanto maior o  $K_H$ , maior a volatilidade da molécula de pesticida e maior o risco de contaminação difusa (dispersão aérea). No caso do glifosato, a sua volatilidade é de  $2,08 \times 10^{-12} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ , ou seja possui baixo risco de contaminação difusa.

### **Constante de Equilíbrio Ácido ( $pK_a$ );**

A constante de ionização representa a tendência de um pesticida em se ionizar. Definem-se como pesticidas ácidos aqueles cujas moléculas sejam capazes de doar um ou mais prótons e formar íons carregados negativamente. Essa característica é importante por definir o comportamento do pesticida no solo, vez que moléculas ionizadas se comportam diferentemente das não ionizadas (OLIVEIRA JR, 2002).

O valor de  $pK_a$  indica em qual faixa de pH da solução de solo o pesticida se ionizará. Pode ser definido pela equação:

$$pK_a = \log (1 / [K_a] ) \quad (2.10)$$

$$K_a = [A^-][H_3O^+] / [HA][H_2O] \quad (2.11)$$

Onde,

$A^-$ , pesticida ionizado;

$H_3O^+$ , íon hidroxônio ( $H^+$ );

HA, pesticida não ionizado.

Como no caso da solução do solo ocorre diluição de substâncias, a atividade iônica da molécula envolvida no processo pode ser substituída pela sua concentração, representada pelos colchetes nas equações 2.10 e 2.11.

Quanto maior for o valor de  $pK_a$  de um pesticida, menor será sua chance de ser aniônico (OLIVEIRA JR, 1998). Essa característica é importante porque, no caso de pesticidas ácidos, quando o valor do pH do solo for superior ao  $pK_a$  do produto aplicado, prevalecerá a forma aniônica da molécula, que pode apresentar maior mobilidade no perfil do solo e também no ambiente.

#### **Constante de Equilíbrio Básico ( $pK_b$ )**

Define-se como pesticidas básicos aqueles cujas moléculas sejam capazes de receber um ou mais prótons e formar íons carregados positivamente. Analogamente ao  $pK_a$  o  $pK_b$  pode ser definido pelas seguintes equações:

$$pK_b = \log (1 / [K_b] ) \quad (2.12)$$

$$K_b = [BH^+][OH^-] / [B][H_2O] \quad (2.13)$$

Onde,

B, pesticida não ionizado;

$OH^-$ , íon hidroxila;

$BH^+$ , pesticida ionizado.

Quanto maior for o valor de  $pK_b$  de um pesticida, menor a possibilidade de ele ser catiônico. Essa característica é importante porque, no caso de pesticidas básicos, quando o valor do pH do solo for superior ao  $pK_b$  do produto aplicado, prevalecerá a forma catiônica da molécula, que pode apresentar maior sorção aos componentes do solo, diminuindo sua mobilidade nos demais compartimentos ambientais (OLIVEIRA JR, 1998).

## **2.3 GLIFOSATO**

### **2.3.1 TIPOS, FINALIDADES DE USO E MÉTODOS DE APLICAÇÃO**

Em consequência da evolução do movimento ambientalista, e em função das novas políticas internacionais de segurança alimentar e de saúde pública, as indústrias agroquímicas investiram recursos vultosos em pesquisas de desenvolvimento de princípios ativos menos tóxicos ao meio ambiente, aos animais e ao homem (AMARAL, 2009).

O glifosato foi desenvolvido nesse cenário, na década de 70, com finalidade herbicida, tendo como característica a não seletividade, ser sistêmico e pós-emergente (MONSANTO, 2013). É classificado no Grupo III – medianamente tóxico ou IV- pouco tóxico, segundo a ANVISA (2011)<sup>22</sup>.

Apesar de existirem diversas marcas e formulações comerciais diferentes (cerca de 150 ao redor do mundo), desde 1971, são produzidos quatro tipos básicos de glifosato i.a. (ALMEIDA, 2007):

- Glifosato - isopropilamônio (patenteado pela Monsanto e comercializado como Roundup® WG);
- Glifosato - sesquisódio (patenteado pela Monsanto e comercializado como Roundup® Ready);
- Glifosato - sal de potássio (patenteado pela Monsanto e comercializado como Roundup® Transorb R);
- Glifosato-trimesium (patenteado por ICI / Zeneca e comercializado pela Syngenta® como INNOVA GLYPHOSATE TRIMESIUM 480).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, por meio da Resolução RE nº 4.452 de 23/09/10, autorizou a comercialização no Brasil dos produtos constantes do índice monográfico apresentado na Figura 2.6, a seguir.

---

<sup>22</sup> Consta nas informações do produto, disponíveis no sítio eletrônico da Monsanto, que o Roundup Ready pertence à Classe Toxicológica II - Altamente Tóxico.

ÍNDICE MONOGRÁFICO	
Resolução RE nº 4.452 de 23/09/10 (DOU de 27/09/10)	
G01.1 - Glifosato - sal de isopropilamina (glyphosate-isopropylammonium)	
a) N° CAS: 38641-94-0	
b) Classificação toxicológica: Classe IV	
G01.2 - Glifosato - sal de potássio (glyphosate-potassium)	
a) N° CAS: 39600-42-5	
b) Classificação toxicológica: Classe III	
G01.3 – Glifosato - sal de amônio (glyphosate-ammonium)	
a) N° CAS: 114370-14-8	
b) Classificação toxicológica: Classe IV	

Figura 2.6 - Classificação toxicológica do glifosato de acordo com a ANVISA (2011).

A ação do glifosato sobre as plantas consiste na inibição da enzima 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfato sintetase (EPSPS). A inibição dessa enzima impossibilita a síntese dos aminoácidos fenilalanina, tirosina e triptofano, essenciais à sobrevivência dos vegetais (MONSANTO, 2013).

O glifosato é apontado como um potencial contaminante ambiental, visto que é altamente hidrossolúvel, existindo relatos de sua detecção em águas superficiais (ANDRÉA et al., 2004). Entretanto, existem poucos relatos de contaminação de lençóis freáticos, possivelmente devido sua propriedade de alta adsorção ao solo<sup>23</sup>, variando essa capacidade, possivelmente, em função dos diferentes teores de íons metálicos presentes no meio (OLIVEIRA JR, 1998).

A dispersão aérea é o método de aplicação utilizado, e juntamente com a contaminação de corpos hídricos via escoamento superficial, torna-se a principal fonte de exposição a seres humanos, podendo esta se dar de forma direta, com risco aos aplicadores de pesticidas e agricultores, ou indireta, via dessedentação de pessoas no ambiente rural e abastecimento público com águas contaminadas (USEPA, 2013).

<sup>23</sup> O glifosato é um composto orgânico dipolar, apresentando assim uma alta taxa de adsorção aos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e à matéria orgânica presentes nos solos (PRATA et al., 2000).

No meio ambiente, o glifosato é rapidamente convertido a seu principal metabólito, o Ácido Amino Metil Fosfônico – AMPA (MONSANTO, 1980), que também possui baixa toxicidade, mas uma persistência maior no ambiente (AMARAL, 2009).

O uso do glifosato tem por finalidade o controle de ervas daninhas anuais e perenes, monocotiledôneas ou dicotiledôneas, em diversas culturas, sendo de uso corriqueiro no plantio de soja, em virtude do surgimento dos cultivares transgênicos desse vegetal, que, no Brasil, foram autorizados a partir de outubro de 2003. O glifosato também é indicado, pelo fabricante, para ser utilizado diretamente na água com vistas ao controle de plantas aquáticas (MONSANTO, 1980).

### 2.3.2 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E MECANISMO DE AÇÃO

O glifosato, [N-(fosfonometil)glicina], pertence ao grupo químico dos aminoácidos fosfonados e tal como seu precursor, a glicina, pode ser separado em duas cargas em pH neutro, uma positiva no grupo amino e uma negativa no grupo fosfonato (AL-RAJAB & SCHIAVON, 2010). Sua fórmula estrutural e do seu principal metabólito, o AMPA, são apresentadas na Figura 2.7.

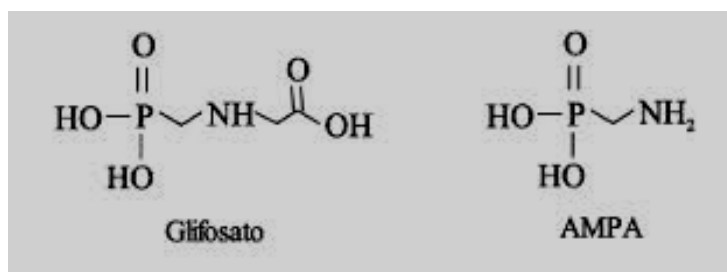


Figura 2.7 - Estrutura química do glifosato e do AMPA.  
Fonte: MONSANTO (2013).

A absorção do produto ocorre pelo tecido vivo, na região clorofilada das plantas, e sua translocação ocorre basicamente pelo floema, em direção às regiões de crescimento, tanto da parte aérea como das raízes. Na maioria dos casos, o glifosato não é metabolizado pela planta, razão pela qual não apresenta seletividade.

As plantas tratadas com glifosato morrem lentamente, em poucos dias ou semanas, Figura 2.8, e devido ao transporte por todo o sistema de vasos, nenhuma parte da planta sobrevive (GALLI & MONTEZUMA, 2005).

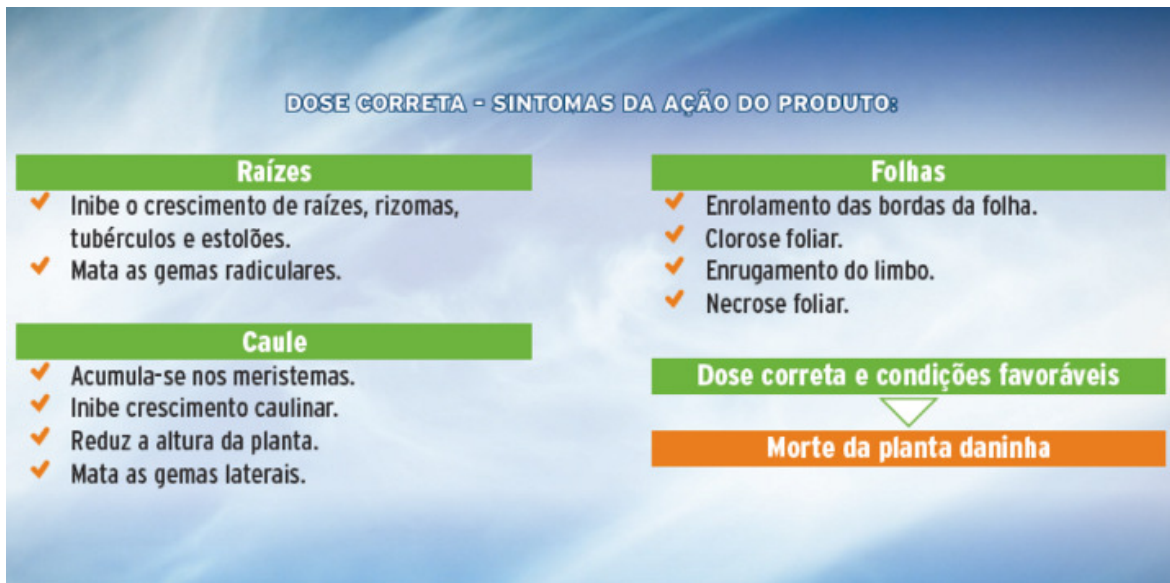


Figura 2.8 - Mecanismo de ação do glifosato nas plantas. Fonte: MONSANTO (2013).

Em condições normais, a enzima EPSPS catalisa, na planta, a reação que envolve a transferência do Enolpiruvil do Fosfoenolpiruvato - PEP para o shikimato-3-fosfato - S3P, formando 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfato e fosfato inorgânico -  $P_i$  (MONSANTO, 2013). Estas reações estão representadas na Figura 2.9.

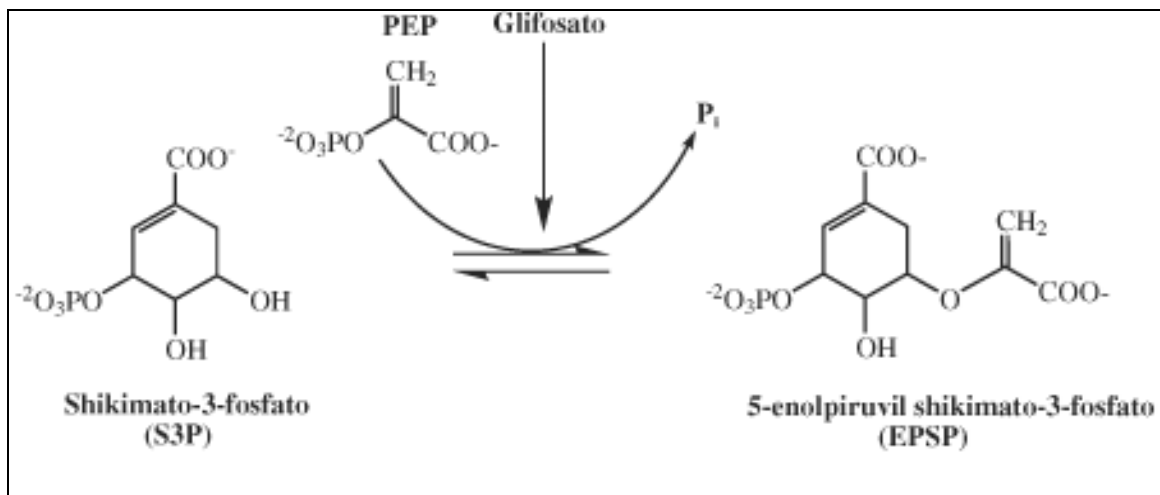


Figura 2.9 - Reações bioquímicas do glifosato. Fonte: MONSANTO (2013).

O grupo fosfonato  $R-PO(OH)_2$  do composto tem a habilidade de formar complexos fortes com metais. Todos os processos de adsorção, fotodegradação e biodegradação dos fosfonatos são modificados pela presença de íons metálicos, devido à formação de complexos solúveis e não solúveis (GALLI & MONTEZUMA, 2005).

A EPSPS influencia também outros processos, como inibição da síntese de clorofila, estimulação da produção de etileno, redução da síntese de proteínas, aumento da concentração de nitrito e no desbalanço da síntese do Ácido Indol Acético - IAA. Como consequência secundária, afeta um segundo sítio, ativando a enzima Fenil Alanina Amoniliase – PAL, aumentando a concentração de amônia, de ácido cinâmico, de compostos fenólicos, lignina, taninos e flavonoides, promovendo a destruição de enzimas protetoras do metabolismo e causando um desequilíbrio metabólico que leva a planta à morte.

Quando aplicado diretamente no solo apresenta baixa atividade, devido à degradação microbiológica para produtos não fitotóxicos como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$  e  $\text{NH}_3$ , e à grande adsorção pelos constituintes do solo (MONSANTO, 2013). A degradação do glifosato no solo é muito rápida, sendo acelerada com o transcurso de vários anos seguidos de aplicação (DICK & QUINN, 1995), e realizada por grande variedade de microrganismos que usam o produto como fonte de energia e fósforo, por meio de duas rotas catabólicas, produzindo AMPA como o principal metabólito e sarcosina como metabólito intermediário na rota alternativa (GALLI & MONTEZUMA, 2005), conforme se observa na Figura 2.10.

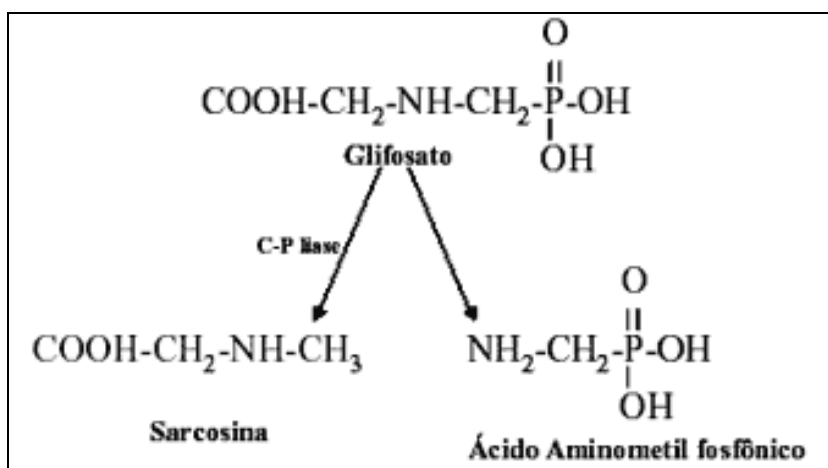


Figura 2.10 - Rotas de degradação microbiológica do glifosato. Fonte: MONSANTO (2013).

### 2.3.3 COMPORTAMENTO DO GLIFOSATO NO SOLO

Os principais mecanismos de interação do glifosato no solo (Figura 2.11) são:

- Ligação iônica;
- Pontes de hidrogênio;

- Transferência de carga;
- Ligações covalentes;
- Forças de Van Der Waals;
- Troca de ligante; e
- Adsorção hidrofóbica.

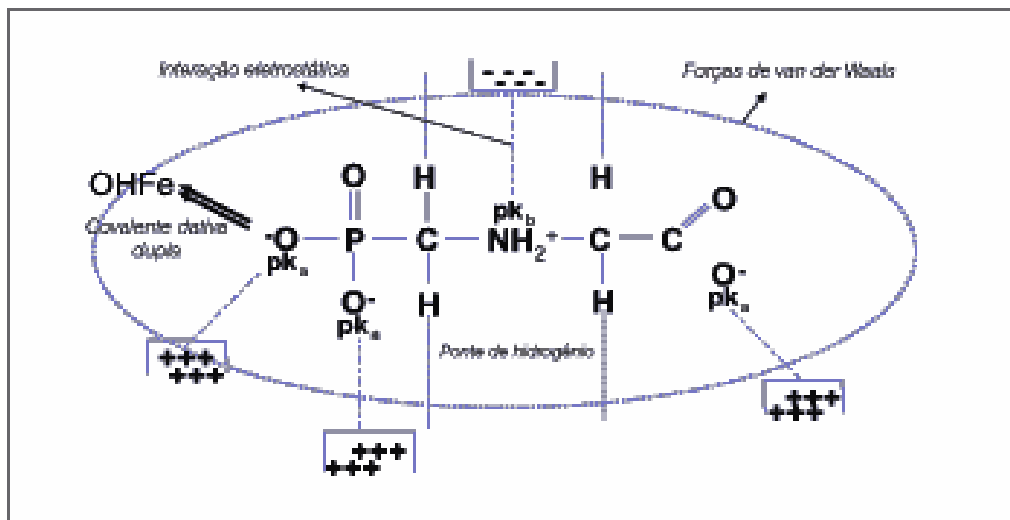


Figura 2.11 - Mecanismos de interação do glifosato com o solo. Fonte: MONSANTO (2013).

A ligação iônica, ou troca iônica, ocorre entre cátions e superfícies carregadas negativamente ou ânions e superfícies carregadas positivamente. A primeira situação é mais comum para adsorção de glifosato em argilas ou em substâncias húmicas (GALLI & MONTEZUMA, 2005).

As pontes de hidrogênio são importantes formas de adsorção de vários herbicidas polares não iônicos e herbicidas ácidos, como o 2,4-D, que podem ser adsorvidos ao solo em pH inferior ao seu  $pK_a$  (PRATA & LAVORENTI, 2002).

A formação de ligações covalentes através de catálise química, fotoquímica ou enzimática, leva a uma estável e irreversível incorporação do herbicida ao solo (GALLI & MONTEZUMA, 2005).

As forças de Van Der Waals consistem em fracas atrações, de natureza física, do tipo dipolo-dipolo induzindo forças de dispersão (PRATA & LAVORENTI, 2002).



Já a troca de ligante envolve associação entre cátions metálicos, como  $Zn^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$  e  $Ca^{+2}$ , e a água de hidratação presente em substâncias húmicas (PRATA et al., 2001).

Portanto, conforme elencado acima, o glifosato pode ser adsorvido ao solo por meio de diversos mecanismos, apresentando boa segurança de aplicação. Além disso, o solo pode apresentar variação brusca de umidade, o que acelera a adsorção do glifosato (GALLI & MONTEZUMA, 2005).

Em função da forte adsorção do glifosato na matriz coloidal do solo, bem como sua rápida degradação por microrganismos, é pouco provável que a molécula de glifosato, quando aplicada sobre as plantas daninhas, possa atingir, em doses elevadas, as raízes de culturas perenes ou anuais do mesmo ecossistema (GALLI & MONTEZUMA, 2005).

Outro aspecto relacionado ao comportamento do glifosato no solo refere-se à adoção de práticas conservacionistas como o plantio direto. Este sistema, devido ao acúmulo de matéria orgânica e resíduos culturais no ambiente de aplicação, favorece a adsorção do glifosato, dado sua afinidade pela matéria orgânica.

Todos esses fatores associados afetam a meia-vida do glifosato no solo, que pode variar de menos de uma semana até alguns meses, dependendo dos teores de argila e matéria orgânica e do nível de atividade microbiana (TONI et al., 2006; WAUCHOPE et al., 1992; VEIGA et al., 2006).

Estudos em solos brasileiros mostraram que, em latossolo vermelho-amarelo de textura média, a meia-vida do glifosato foi de apenas 8 a 9 dias, enquanto que em latossolo argiloso, a meia vida do produto foi de 12 dias (GALLI & MONTEZUMA, 2005).

Os microrganismos são os principais responsáveis pela degradação do glifosato (MATTOS et al., 1999). Aproximadamente 50% da molécula original pode ser metabolizada em 28 dias chegando a 90% em 90 dias (RODRIGUES & ALMEIDA, 1995). Por essa razão, metabólitos ou produtos da degradação do herbicida têm sido identificados. O primeiro metabólito da degradação do glifosato no solo é o AMPA, sendo formado pela ação microbiana (FRANZ et al., 1997, MATTOS et al., 2002).

Devido se tratar de um derivado da glicina<sup>24</sup>, o glifosato é bem absorvido pelas plantas, sendo pouco exsudado pelas raízes (COUPLAND & PEABODY, 1981). Estudos controlados em laboratório demonstram que menos de 0,5% do volume de glifosato aplicado sobre as plantas são eliminados pelas raízes (RODRIGUES, 1979).

Na solução do solo, essa pequena concentração fica adsorvida aos colóides e íons metálicos ali presentes, sendo decomposta facilmente pelos microrganismos heterotróficos daquele meio. Sendo assim, seria de se esperar uma concentração próxima de zero de glifosato no solo e na água. Entretanto, isso não acontece, pois, quando da sua dispersão no meio, apenas parte do produto é diretamente absorvida pelas plantas, parte é depositada no solo e parte se volatiliza. A parte do produto que é retirada nos tecidos vegetais contribui para reduzir sua disponibilidade no ambiente, e este produto somente irá atingir o solo quando a matéria seca dessas plantas daninhas for decomposta pelos organismos do solo (GALLI & MONTEZUMA, 2005).

Outro fator que apresenta forte correlação com o perfil de movimentação do glifosato é o pH. O glifosato apresenta uma sequência de equilíbrios com as seguintes constantes de dissociação ácida (*pKa*): < 2,0; 2,6; 5,6; e 10,6. Em pH abaixo de 2,0 o glifosato apresenta carga líquida positiva, o que contribui para sua adsorção à argila e matéria orgânica do solo, que possui carga negativa. Em pH acima de 2,6 o glifosato tem carga zero e o número de cargas negativas aumenta com o aumento do pH. Em pH acima de 12, praticamente todo o glifosato está na forma trianiônica, como mostrado na Figura 2.12.

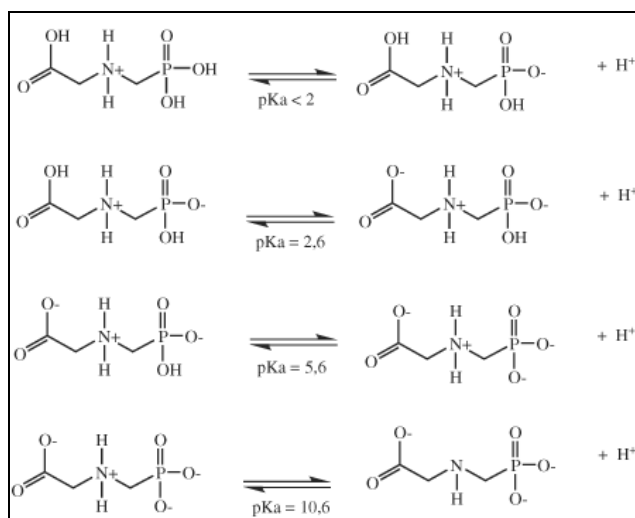


Figura 2.12 - Constante de dissociação do glifosato. Fonte: MONSANTO (2013).

<sup>24</sup> Um aminoácido essencial presente nas plantas.

Apesar da alta capacidade de adsorção ao solo diminuir a possibilidade de contaminação das águas subterrâneas pelo glifosato no curto prazo, estudos apontam para um risco elevado no longo prazo, sobretudo em solos arenosos e com baixa atividade de degradação. Este risco está relacionado à liberação de resíduos não extraíveis e acumulados ao longo do tempo, independentemente do tipo de solo (OLIVEIRA JR, 2002).

### **2.3.4 INTERAÇÕES COM OUTROS PRODUTOS**

Observa-se no campo complementações e associações de produtos, que acabam por interferir com a ação do glifosato. Alguns herbicidas, como o Paraquat e 2,4-D, quando utilizados em complementação ao glifosato no momento da dessecação principal, reduzem a absorção e/ou translocação deste último, prejudicando significativamente sua eficiência (MONSANTO, 2013). Redutores de pH, fertilizantes líquidos, soluções concentradas de inseticidas, dentre outros produtos, também interferem significativamente na eficiência do glifosato (MONSANTO, 2013).

Embora exista uma recomendação genérica da Monsanto para se evitar o uso concomitante de várias substâncias com o glifosato, existem algumas praticas consolidadas no sentido contrário do recomendado.

O Ácido Bórico, por exemplo, utilizado nas culturas para aumentar o poder de dessecação do glifosato e favorecer o crescimento vegetativo da soja, apesar de ser um redutor de pH, favorece a estabilidade da calda / solução de glifosato (BRIGHENTI et al., 2006). Outro exemplo é o Cisbrafol Silicon L, um fertilizante foliar, que tem a função de evitar a dispersão desnecessária das moléculas do glifosato, facilitando sua absorção pelas plantas (CISBRAFOL, 2013).

Já o Cloreto de Potássio – KCl, utilizado para aumentar a concentração de K no solo e, conseqüentemente, favorecer a nutrição e produtividade da soja, adiciona, também, cloreto ao solo. O cloro acelera a degradação do glifosato (NETO, 2009), podendo interferir negativamente na sua ação herbicida, o que pode resultar na necessidade de aplicações sucessivas e desnecessárias do produto.

Outros produtos agroquímicos, tais como o Acefato Nortox, um inseticida sistêmico, podem causar fitotoxicidade em plântulas de sorgo (SILVA et al., 2011). Discute-se se, quando conjugado com o glifosato, possa promover efeitos sinérgicos à ação deste último, causando danos aos cultivos.

### **2.3.5 AMOSTRAGEM E MONITORAMENTO DO GLIFOSATO EM CAMPO**

A amostragem do glifosato em condições de campo não é algo fácil de realizar, devido à diversidade de variáveis ambientais e externalidades envolvidas, além de vários problemas logísticos e, por isso, poucos trabalhos científicos brasileiros são encontrados sobre o tema.

Usualmente, os trabalhos científicos de monitoramento ambiental do glifosato no Brasil são realizados em condições controladas, empregando-se simuladores de chuva e comparando as cargas acumuladas desse produto transportadas pelo escoamento superficial e pela lixiviação em lisímetros acoplados a recipientes instalados no solo.

Exemplo dessa situação são os estudos realizados em uma área agrícola na bacia do ribeirão Concórdia, no município de Lontras - Santa Catarina, que utilizaram chuva artificial e lisímetros. Esses estudos apontam que foram exportados para o ambiente exterior aos lisímetros, cerca de 17 % do total do ingrediente ativo aplicado (QUEIROZ et al., 2011). O escoamento superficial transportou 1,7% e a lixiviação 15,4%, valores considerados superestimados até mesmo pelos autores.

Já num estudo de monitoramento do glifosato em uma área agrícola na Finlândia, realizado durante 302 dias após a aplicação do ingrediente ativo, e com uso de precipitação artificial controlada e sem excessos, a quantidade transportada pelo escoamento superficial e pela lixiviação foi da ordem de 0,2% do total aplicado, em média (SIIMES et al., 2006).

LANDRY e outros pesquisadores (2005), estudaram o transporte do glifosato em dois solos utilizados no cultivo de uva, durante um ano, sendo aplicado 673 mm de chuva artificial. A quantidade transportada foi de 0,06 e 0,15% do total do ingrediente ativo pulverizado, respectivamente para o escoamento superficial e para a lixiviação.

Em um estudo desenvolvido por DE JONGE e colaboradores (2000) envolvendo o transporte de glifosato em colunas com dois solos, um arenoso e outro silte-arenoso, foi feita uma simulação de precipitação. Diferentes tratamentos foram realizados e as quantidades de glifosato transportadas pela água variaram entre 0,04 e 19,6% do total aplicado. Nos solos arenosos o transporte foi inferior a 0,28%, o solo silte-arenoso apresentou o maior percentual de transporte. É importante ressaltar que um solo silte-arenoso estruturado, semelhante ao do estudo de DE JONGE (2000), com elevada proporção de macroporos, pode favorecer a mobilidade de um pesticida com alto coeficiente de adsorção, sobretudo em condições de chuvas simuladas.

Entende-se que as quantidades de glifosato transportadas, em condições naturais em campo, podem ser mais baixas que as dos estudos relatados acima dada a interceptação das chuvas pelas plantas e os fenômenos de absorção e adsorção. As precipitações simuladas podem apresentar intensidade extrema, diferente de uma precipitação natural. Isto significa que os totais exportados podem representar, também, condições extremas, com valores maiores do que aqueles que poderiam ser obtidos em condições naturais. Além disso, há que se observar a interceptação natural das chuvas pelas plantas, que podem interferir sobremaneira no processo de transporte de substâncias.

Estudos conduzidos por EDWARDS et al. (1980), sobre transporte de glifosato em áreas agrícolas, por meio do uso de lisímetros e tubos coletores instalados em condições naturais ou de campo, realizado durante 3 anos, confirmam essa tendência. Os resultados do monitoramento mostraram que menos de 1 % do glifosato aplicado nas lavouras foi transportado via escoamento superficial. Uma exceção foi que um resultado de 1,85 % da substância aplicada foi observado em um campo tratado com o dobro da dose de aplicação recomendada, e numa situação de coleta em que mais de 99 % do escoamento ocorreu durante uma chuva torrencial no dia da aplicação do produto (EDWARDS, 1980).

Apesar dos estudos aqui elencados indicarem uma baixa mobilidade do glifosato na água, existe um risco concreto de contaminação de mananciais por esse produto, e, por isso, seus efeitos biotóxicológicos serão descritos a seguir.

### 2.3.6 ESTUDOS BIOTOXICOLÓGICOS

Testes de laboratório determinaram que o  $DL_{50}^{25}$  do glifosato é de  $4,23 \text{ g kg}^{-1}$ , o que representa uma toxicidade aguda relativamente baixa (NETO, 2011). Contudo, alguns trabalhos apontam que as formulações de glifosato encontradas no mercado brasileiro contêm componentes que podem elevar a sua toxicidade (AMARANTE JÚNIOR et al., 2002). Como exemplo, citam o uso de surfactantes como as etilaminas, utilizadas com a finalidade de evitar a formação de gotas.

Essas formulações conjugadas, tal como o POEA-Roundup, em caso de ocorrência de contaminação direta, podem causar irritações nos olhos, sistema respiratório e pele, sendo tóxicas para a ictiofauna (AMARANTE JÚNIOR et al., 2002).

A ingesta diária aceitável - IDA do glifosato i.a., na fórmula pura sem ingredientes inertes, é de  $0,042 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ , sendo esse produto irritante ocular e dérmico, podendo causar danos hepáticos, renais e síndrome tóxica quando ingerido por humanos em altas doses (NETO, 2011).

Estudos e ensaios de fertilidade e performance reprodutiva e, também de exposição pré e perinatal apontam que o Roundup, na formulação comercializada no Brasil, contendo glifosato e polioxietilenamina, pode induzir toxicidade reprodutiva em ratos Wistar (DALLEGRAVE et al., 2003). Os principais efeitos sistêmicos do glifosato observados nesses estudos, utilizando ratos Wistar, foram o aumento na massa relativa e alterações histopatológicas do fígado e rins em todos os grupos tratados com o agrotóxico (DALLEGRAVE et al., 2003).

Outras alterações reprodutivas incluíram a redução no número e na produção diária de espermatozóides, aumento no percentual de espermatozóides anormais, redução dos níveis séricos de testosterona e alterações histológicas nos testículos, caracterizadas por congestão dos vasos, degeneração das espermátides e degeneração tubular (DALLEGRAVE et al., 2003).

---

<sup>25</sup>  $DL_{50}$  é a dose letal média de uma substância. Expressa o grau de toxicidade aguda de substâncias químicas. Corresponde à dose que mata 50% dos animais de um lote utilizado em um dado experimento.

Outros estudos de autoria de Dallegrave concluem que o Roundup, formulado no Brasil, manifesta maior grau de toxicidade sistêmica, reprodutiva masculina e de desenvolvimento esquelético fetal, do que o referido para o glifosato grau técnico.

Outra linha de pesquisa, do Laboratório de Embriologia Molecular da Universidade de Buenos Aires - UBA, estudou o efeito do glifosato em embriões de anfíbios e os resultados demonstraram deformações nas caldas dos animais, mesmo quando o produto foi administrado em doses menores que as recomendadas pelo fabricante (CARRASCO, 2010). Tal estudo foi replicado ao longo de três anos na Espanha e os resultados ecotoxicológicos mostraram que as doses de glifosato, recomendadas por distintos fabricantes, superam amplamente as concentrações toleradas por 10 espécies de anfíbios analisadas (CABIDO et al., 2013).

Os estudos mostraram, também, que em doses menores que as letais, que não produzem mortalidade no curto prazo, no longo prazo podem afetar a biologia e o comportamento dos anfíbios, bem como seu crescimento, estado de saúde ou capacidade de escapar de predadores (CABIDO et al., 2013).

Estudos *in vitro* demonstraram que o glifosato pode reduzir a produção de progesterona em células de mamíferos (WALSH et al., 2000), e causar a mortalidade de células placentárias (RICHARD et al., 2005).

O AMPA é frequentemente relacionado à redução de peso e ao excesso de divisão celular nos rins e bexigas de ratos, sendo tratado por muitos cientistas como um possível disruptor endócrino (ROMANO et al., 2009).

Debate-se se estes estudos permitem realmente conferir efeitos de modulação endócrina ao glifosato, classificando-o como disruptor endócrino. De qualquer modo, a despeito da baixa toxicidade do glifosato se comparado a outros pesticidas, ao analisar os estudos acima citados, pode-se inferir que não existe risco zero quando se trata de produtos pesticidas.

A partir desse entendimento, a ANVISA publicou a Consulta Pública nº 77, de 24 de agosto de 2007, cuja proposta era alterar a Classificação Toxicológica, de Classe IV para Classe I, na monografia do ingrediente ativo G01 – GLIFOSATO, publicada por meio

da Resolução - RE N° 165, de 29 de agosto de 2003. Processo não concluído até a data de publicação desta tese.

Na contramão dessa iniciativa, e contrariando os princípios da prevenção e da precaução, a ANVISA, determinou o aumento de 50 vezes o Limite Máximo Residual - LMR do glifosato permitido na soja geneticamente modificada, passando de  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  para  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , com o intuito de adaptar a regulamentação do produto à realidade de cultivo brasileiro. Contudo, manteve a dose de Ingestão Diária Aceitável – IDA em  $0,042 \text{ mg Kg}^{-1}$  de peso corporal / dia (ANVISA, 2011).

O aumento do LMR significa aceitar um maior teor de resíduos do glifosato, e dos seus metabólitos, nos grãos e alimentos à base de soja consumidos pela população. Tal fato pode acarretar risco futuro de contaminação humana por esses produtos, vez que boa parte dos alimentos industrializados são constituídos por soja, sobretudo aqueles destinados a crianças alérgicas à lactose. Trata-se de uma situação preocupante e agravada pelo fato de que a IDA raramente é calculada pelos consumidores, muitos dos quais não têm percepção do risco a que estão submetidos.

## **2.4 MODELAGEM E INDICADORES DE RISCO PARA PESTICIDAS**

Em relação aos riscos associados à utilização de pesticidas, tema relevante no processo de gestão dos recursos hídricos, é importante que os gestores avaliem e monitorem os seus impactos a médio e a longo termo (CHAVES, 2010), com vistas à prevenção de possíveis contaminações de mananciais, pois essa pode se tornar uma importante via de contaminação humana (COX, 1995).

Os processos de gestão e de tomada de decisão, relacionados ao monitoramento de pesticidas, devem ser baseados em diagnósticos ambientais que considerem, dentre outros, os riscos associados à poluição de origem difusa (ENFIELD & YATES, 1990). Tais diagnósticos são de alta complexidade e podem ser prejudicados devido à dificuldade de se realizar estudos práticos em campo, em função do seu alto custo e de problemas logísticos, além da carência de dados confiáveis. Uma solução alternativa, menos complexa e de baixo custo, perpassa pela elaboração desses diagnósticos por meio da utilização de modelos de simulação matemática (PINHEIRO, 1995) e de indicadores ambientais (LEVITAN, 2000).



Dada a complexidade envolvida no uso de modelos, o uso de indicadores de risco para diagnóstico da poluição de origem agrícola, começou a ser difundido à partir da década de 90 (OCDE, 2001), com objetivo de avaliar o risco ambiental à partir da utilização de variáveis de fácil obtenção e visualização, menos complexos, que necessitem menos cálculos e que sejam facilmente interpretáveis (STEURBAUT, 2004).

Essas considerações são importantes na escolha do método de diagnóstico, dado que modelos são mais precisos, mas requerem muitos parâmetros, muitos dos quais difíceis de obter, e por isso podem ser mais bem utilizados em pesquisas e projetos específicos. Já os indicadores são qualitativos, mais simples, práticos e aplicáveis (CHAVES, 2010). Contudo é preciso cuidado na avaliação dos resultados do diagnóstico, vez que incertezas espaciais e temporais afetam os dois métodos.

Um bom indicador, seja um dado parâmetro ou um valor calculado a partir de vários parâmetros, deve descrever ou dar indicações, as mais precisas possíveis, sobre o “estado de saúde” do ambiente. Podem ser baseados em práticas agrícolas (indicadores de pressão), ou nos efeitos provocados por estas práticas sobre o ambiente (indicadores de impactos).

Tais indicadores devem permitir cálculos para diferentes escalas de espaço e de tempo, considerando as atividades agrícolas, e devem ser aplicados de forma integrada ao nível da propriedade (REUS et al., 2002). No caso de bacias hidrográficas, a utilização e cálculo dos indicadores deve considerar a agregação dos efeitos de cada atividade da bacia, considerando sua distribuição espacial (CORPEN, 1999).

Entre os indicadores, podem ser identificados como muito relevantes os usados para avaliar os riscos de transporte dos pesticidas em direção aos corpos de água (CORPEN, 1999), e os destinados a avaliar os impactos das práticas agrícolas associadas ao uso de pesticidas (ZAHM, 2003).

Há um número significativo de indicadores de risco de pesticidas na literatura, que fazem uso de base de dados químicos, ambientais e ecológicos (IUPAC, 2013; HORNSBY et al., 1996). Esses indicadores diferem no que diz respeito à finalidade, escala espacial, compartimento ambiental, grupo-alvo e grau de desenvolvimento (REUS et al.,

2002), variando desde índices complexos (KOOKANA et al., 2005) a indicadores mais simples (GUSTAFSON, 1989).

Estudos de comparação de desempenho de oito indicadores de risco ambiental de pesticidas europeus, concluíram que o ranking de 15 pesticidas estudados diferiu significativamente quando todos os compartimentos ambientais foram analisados ao mesmo tempo, sugerindo que os indicadores são específicos para os distintos compartimentos (REUS et al., 2002).

Além disso, muitos dos indicadores são limitados a certos tipos de pesticidas ou grupos-alvo. Consequentemente, há necessidade de harmonização dos indicadores de risco de pesticidas, ou desenvolvimento de indicadores mais gerais (REUS et al., 2002).

Do ponto de vista conceitual, o risco, que é associado a uma probabilidade de ocorrência de um determinado evento, pode ser definido como o produto entre o potencial de contaminação do pesticida e a vulnerabilidade do sítio (URICCHIO et al., 2004; HORNSBY et al., 1996). O primeiro é função do potencial de dano causado pelo produto químico aos sistemas biológicos após uma provável exposição (OCDE, 1982), e o segundo indica o grau de sensibilidade intrínseca do sistema natural ao pesticida estudado (USEPA, 1985).

A vulnerabilidade do sistema aos contaminantes pode ser entendida como atemporal. O potencial de contaminação, por sua vez, é não homogêneo e tempo-dependente (PASSARELLA et al., 2002). Em função das significativas incertezas envolvendo o potencial de contaminação e a vulnerabilidade do sítio, o risco, que é função dessas duas variáveis aleatórias, é também aleatório (HARR, 1987). Essa aleatoriedade pode, por sua vez, dificultar o processo de classificação e zoneamento de pesticidas em campo (REUS et al., 2002).

De forma a lidar com essa complexidade, alguns autores desenvolveram sistemas de apoio à decisão para risco de pesticidas baseados em lógica difusa (URICCHIO et al., 2004). Entretanto, esses métodos dependem fortemente da experiência de especialistas, diminuindo a objetividade da análise. Dessa forma, e de acordo com REUS et al. (2002), o indicador ideal para o risco de contaminação dos compartimentos ambientais por pesticidas deve incorporar os aspectos reais de aplicação, incluindo o potencial de contaminação do

produto e as condições ambientais do local onde este foi disperso, utilizando variáveis pouco complexas e adequadas para a utilização prática (CHAVES, 2010).

## 2.5 COMPARAÇÕES ENTRE MODELOS DE SIMULAÇÃO

Um modelo pode ser entendido como uma representação do sistema real e, seja ele físico ou matemático, apresenta algum grau de simplificação e pode ser composto por um ou mais processos (GYÓRFI et al.,1998). No caso específico dos pesticidas, dada a complexidade e custos de se realizar estudos práticos em campo, a modelagem tem sido cada vez mais utilizada (WAUCHOPE, 1992), existindo atualmente vários simuladores do comportamento ambiental de pesticidas, como o SWAP, o SWAT, o HIDRUS, o GUS, o CMLS, o OPUS, o PEARL, dentre outros usados para diversas finalidades.

A maioria desses modelos são dado-dependentes, exigindo uma grande quantidade de informações de difícil obtenção (CHAVES, 2010). Por outro lado, alguns estudos têm demonstrado que sistemas complexos podem ser representados por simuladores mais simples e que exijam menos parâmetros, mas que incorporem as variáveis predominantes do ecossistema (FONTAINE, 1992).

Nesse contexto, a maioria dos simuladores de risco de contaminação ambiental por pesticidas, consideram a premissa de que o transporte de massa desses produtos ocorre por meio dos mecanismos de convecção, difusão ou dispersão, de forma isolada ou simultânea (FORTUNA, 2000). Dessa forma, parte dos modelos mais complexos utilizam a equação de convecção-dispersão para descrever a movimentação de pesticidas no meio, que é dada por (LAPIDUS & AMUNDSON, 1952):

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.14)$$

Onde,

$C$ , é a concentração do soluto em mol m<sup>-3</sup> (medida “*in loco*”);

$D$ , é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica em m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>;

$v$ , é a velocidade da água em m s<sup>-1</sup> (obtida “*in loco*”);

$R$ , é o fator de retardação (adimensional);

$z$ , é a coordenada espacial em m;  
 $\partial$ , representa a velocidade de convecção do meio; e  
 $t$ , é a unidade de tempo em s.

Outros modelos, mais simples, adotam apenas o mecanismo de convecção em suas simulações de transporte, utilizando, em contrapartida, a soma das concentrações do pesticida nas fases sólida, líquida e gasosa do solo para dar maior robustez aos resultados (COUTO & MALTA, 2006).

Vários simuladores incorporam variáveis ambientais, tais como tipo de solo, temperatura, umidade, taxa de degradação, taxa de absorção pelas plantas, dentre outras. Outros modelos consideram apenas as variáveis de transporte (LEITÃO & LEITÃO, 2000).

Ante o exposto, a maioria dos modelos de movimentação de pesticidas apresenta alguma incompletude e imperfeição (SCHLINDWEIN, 1998), o que não representa o fracasso na tentativa de simular o que acontece na natureza. Ao contrário, tais modelos apresentam uma boa aproximação da realidade, considerando-se os conhecimentos, informações, tecnologias e recursos disponíveis frente aos objetivos dos estudos e aplicabilidade dos modelos.

Dessa forma, nos próximos tópicos, será feita uma breve análise de alguns simuladores de risco para pesticidas, tais como o GUS, o SWAT, e o HYDRUS 2D, no intuito de, tão somente, conhecer e detalhar melhor essas ferramentas, a fim de se propor uma metodologia simples e de baixo custo para aplicação em programas de pagamento por serviços ambientais relativos ao abatimento de risco de contaminação das águas superficiais.

### **2.5.1 O ÍNDICE GUS:**

O modelo simplificado Groundwater Ubiquity Score – GUS (GUSTAFSON, 1989), na verdade é um indicador de vulnerabilidade de contaminação de águas subterrâneas, calculado por meio dos valores de meia-vida do pesticida no solo ( $T_{1/2}$ ) e do seu coeficiente de adsorção à matéria orgânica ( $K_{oc}$ ), não se levando em consideração outras propriedades, como solubilidade em água ou variáveis ambientais.

Pode ser obtido através da Equação (GUSTAFSON, 1989):

$$\text{GUS} = \log (T_{1/2} \text{ solo}) \times (4 - \log K_{oc}) \quad (2.15)$$

Os dados do  $K_{oc}$  e  $T_{1/2}$  são facilmente obtidos em vários bancos de dados, muitos dos quais de acesso livre na internet (IUPAC, 2013). Após o cálculo da equação, e apurado o valor do índice GUS para um dado pesticida, os compostos são classificados em faixas de acordo com sua tendência à lixiviação, da seguinte forma:

- $\text{GUS} < 1,8$ : não sofre lixiviação
- $1,8 < \text{GUS} < 2,8$ : faixa de transição
- $\text{GUS} > 2,8$ : provável lixiviação

O índice obtido com a aplicação do GUS é qualitativo, não calcula carga ou concentração do produto investigado, porém é simples, podendo ser utilizado com boa segurança e confiabilidade como uma ferramenta auxiliar para a identificação de pesticidas a serem priorizados nas atividades de monitoramento ambiental (PRIMEL, 2005).

Dessa forma, o método GUS é amplamente utilizado pela Environmental Protection Agency – EPA/USA e outros organismos de proteção ambiental internacionais. Contudo, seu objetivo e aplicabilidade estão vinculados, tão somente, ao potencial de contaminação do pesticida analisado, não considerando a interação deste com o meio. Além disso, é específico para simulação do risco de uso dos pesticidas nos processos de lixiviação, ou seja, para análise preliminar do risco de contaminação de águas subterrâneas.

### **2.5.2 O MODELO SWAT:**

O Soil and Water Assessment Tool – SWAT, ou Ferramenta de Avaliação de Solo e Água em português, foi desenvolvido em 1996 pelo Departamento de Agricultura norte-americano em parceria com a Texas A & S University. Esse modelo simula valores diários de concentração de poluentes. Além de simular a geração e transporte de nutrientes, inclusive pesticidas, é capaz de representar os processos cinéticos e as perdas e ganhos de parâmetros de qualidade em trechos de rios e reservatórios (ADRIOLO et al., 2008).

O modelo faz os cálculos de cargas de poluentes gerados na bacia hidrográfica por meio do balanço de água no solo, considerando as condições iniciais de umidade, precipitação diária, escoamento superficial, evapotranspiração, perdas por percolação e refluxo do aquífero. Deste balanço resultam três componentes horizontais de fluxo: escoamentos superficial, subsuperficial e subterrâneo (ARNOLD et al., 1998).

As cargas de poluentes associadas ao escoamento superficial e subsuperficial são transportadas até a rede de drenagem de acordo com um modelo que considera o efeito de armazenamento na bacia (SANTHI et al., 2001), assumindo que nem toda a carga gerada chega à rede de drenagem no mesmo dia, principalmente no caso das grandes bacias (ARNOLD & FOHRER, 2005).

Uma imperfeição do modelo é considerar a concentração de poluentes no escoamento subterrâneo como nulo. Contudo, o SWAT, que possui um módulo de produção de água e sedimentos, um de nutrientes e pesticidas e outro de produção de neve, incorpora grande parte dos avanços contidos em outros modelos, e tem como objetivo prever o impacto do uso e manejo do solo sobre o ciclo hidrológico, o transporte de sedimentos e a qualidade da água em grandes e complexas bacias hidrográficas, considerando longos períodos de tempo (ARNOLD et al., 1998).

De acordo com ARNOLD et al. (1998), as principais características do modelo SWAT são:

- Possui base física, ou seja, incorpora equações que descrevem a relação entre as variáveis do sistema. Requer informações específicas sobre clima, propriedades do solo, relevo, vegetação, e sobre o uso e manejo do solo praticados na bacia. Com base nestas informações, modela os processos físicos associados com o movimento da água, movimento de sedimentos, crescimento da vegetação, ciclagem de nutrientes, qualidade da água, etc;

- É bem distribuído, ou seja, a bacia hidrográfica pode ser subdividida em subbacias de modo a refletir as diferenças de tipo de solo, cobertura vegetal, topografia e uso do solo, sendo possível a subdivisão de centenas à milhares de células, cada célula representando uma sub-bacia;

- Utiliza informações e dados nem sempre prontamente disponíveis, contudo, as funções mais básicas do modelo podem ser simuladas com um conjunto mínimo de dados disponíveis, ao menos hipoteticamente, nas agências governamentais;

- É computacionalmente eficiente, pois permite a simulação de bacias em diferentes escalas e uma grande variedade de situações de uso e manejo do solo de forma rápida e eficiente;

- Permite simular longos períodos de forma contínua (>50 anos), sendo que muitos dos problemas relacionados com impactos ambientais só são percebidos quando avaliados por longos períodos de tempo.

O modelo SWAT permite a simulação de processos de transporte de pesticidas de maneira quantitativa e associados tanto à erosão (escoamentos superficial e subsuperficial) quanto à lixiviação (escoamento subterrâneo), considerando ainda variações na carga de sedimentos, nutrientes e pesticidas devido à alterações no uso do solo previstas para o futuro, seja com a finalidade de manejo de bacias, seja para avaliar impactos de determinados usos agrícolas.

Contudo, para se “rodar” o modelo SWAT é preciso conhecimento e experiência por parte do usuário, dada sua complexidade, o que dificulta sua aplicação por parte de produtores rurais e técnicos não especializados. Dessa forma, entende-se que o SWAT é específico e voltado para estudos mais complexos de natureza acadêmica ou de gestão ambiental avançada (BRAGA et al., 2002). Além disso, parte dos dados necessários à aplicação do modelo são de difícil obtenção, sobretudo nos países periféricos, o que também compromete a possibilidade de sua utilização em campo (DIAS, 2003).

### **2.5.3 O MODELO HYDRUS – 2D:**

O modelo HYDRUS-2D, é um software computacional desenvolvido por SIMUNEK e colaboradores (ŠIMŮNEK & VAN GENUCHTEN, 1996), baseado na equação de Richards, considerando um fluxo bidimensional expresso pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = C(\Psi) \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ K(\Psi) \frac{\partial \Psi}{\partial z} - K(\Psi) \right] \quad (2.16)$$

Onde,

$\theta$  = teor de umidade volumétrica do solo ( $\text{m}^3.\text{m}^3$ );

t = tempo em s;

C = capacidade específica (adimensional);

$\Psi$  = potencial total de água no solo (Pa);

Z = profundidade do solo em m;

K = condutividade hidráulica do solo ( $\text{m s}^{-1}$ ).

Também é possível utilizar a equação de Van Genuchten no modelo (ŠIMŮNEK et al., 2008), de forma a relacionar a umidade volumétrica do solo ao seu potencial matricial, expressa por:

$$\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + (\alpha |\Psi^n|)]^m} \quad (2.17)$$

Onde:

$\theta$  = teor de umidade volumétrica do solo ( $\text{m}^3.\text{m}^3$ );

$\theta_r$  = umidade residual ( $\text{m}^3.\text{m}^3$ );

$\theta_s$  = umidade no ponto de saturação ( $\text{m}^3.\text{m}^3$ );

$\alpha$ , n e m = parâmetros empíricos.

O HYDRUS-2D é baseado em elementos finitos (SATO et al., 2012), havendo necessidade de conhecimento técnico, por parte do usuário, de variáveis como propriedades do solo, condições climáticas, vazão e condições de contorno (ŠIMŮNEK, & VAN GENUCHTEN, 1996), dados fundamentais para se “rodar” o modelo, o que dificulta sua aplicação por produtores e extensionistas rurais.

Uma imperfeição desse modelo, e outros semelhantes, seria o fato de não considerar a avaliação do escoamento superficial e subsuperficial e sua integração com o escoamento subterrâneo, por se aplicar apenas aos meios porosos, ou seja, processos de lixiviação e percolação. Contudo, vários trabalhos têm demonstrado que o HYDRUS-2D apresenta boa concordância com os dados experimentais. Tais resultados indicam o uso desse modelo como uma ferramenta útil para o planejamento e dimensionamento de projetos de irrigação (SATO et al., 2012).



### 3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

#### 3.1 ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi conduzido numa propriedade rural da bacia hidrográfica do ribeirão Pipiripau – GO/DF, tendo esta uma área de drenagem de 235 km<sup>2</sup> e declividade média de 5,5 cm m<sup>-1</sup>, constituída por solos bem drenados e passíveis de lixiviação (CHAVES & PIAU, 2008). A vazão média de longo termo do ribeirão Pipiripau em sua foz é de 2,89 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, sendo que este corpo hídrico nasce em Formosa/GO e percorre parte da região Nordeste do DF, conforme Figura 3.1. A bacia é tida como de 3<sup>a</sup> ordem, pertencente à região hidrográfica do Paraná, na verdade, trata-se da microbacia de cabeceira dessa importante região hidrográfica.

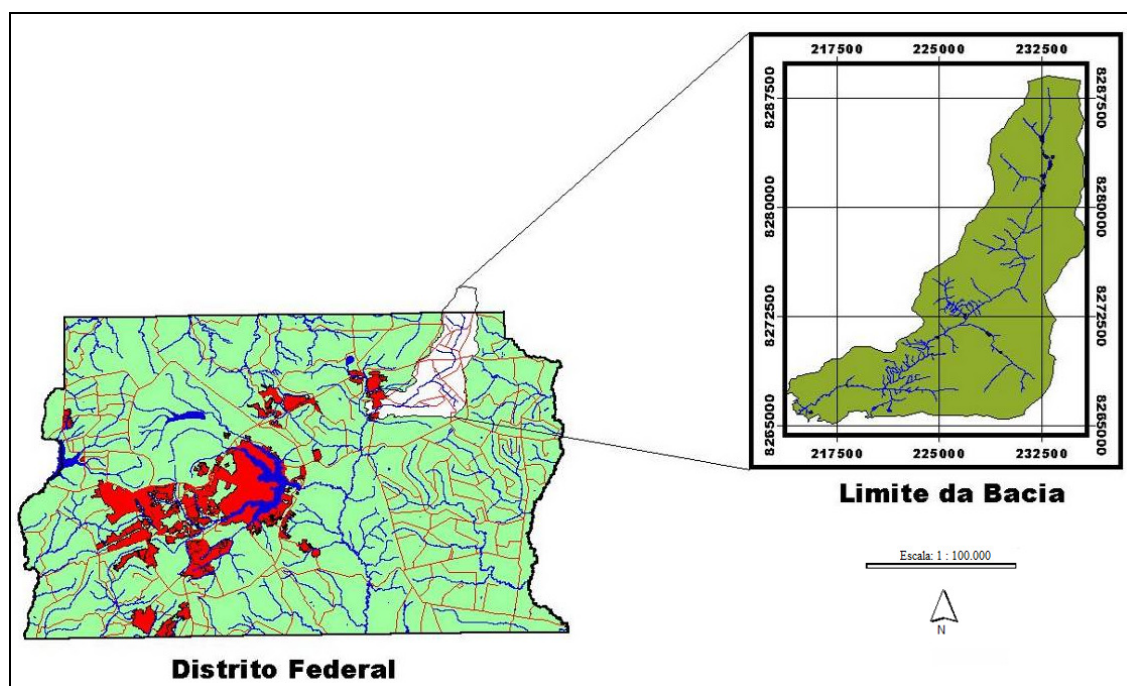


Figura 3.1 - Localização da bacia do Pipiripau - DF. Fonte: CHAVES & PIAU, 2008.

Na bacia estão localizados três Núcleos Rurais responsáveis por boa parte da produção agrícola do Distrito Federal, predominando os plantios de soja, milho, pimentão e tomate. A Agricultura e a pecuária ocupam 43 e 28 % da área total da bacia, respectivamente, restando ainda 29 % da vegetação nativa (CHAVES & PIAU, 2008), conforme se observa na Figura 3.2.

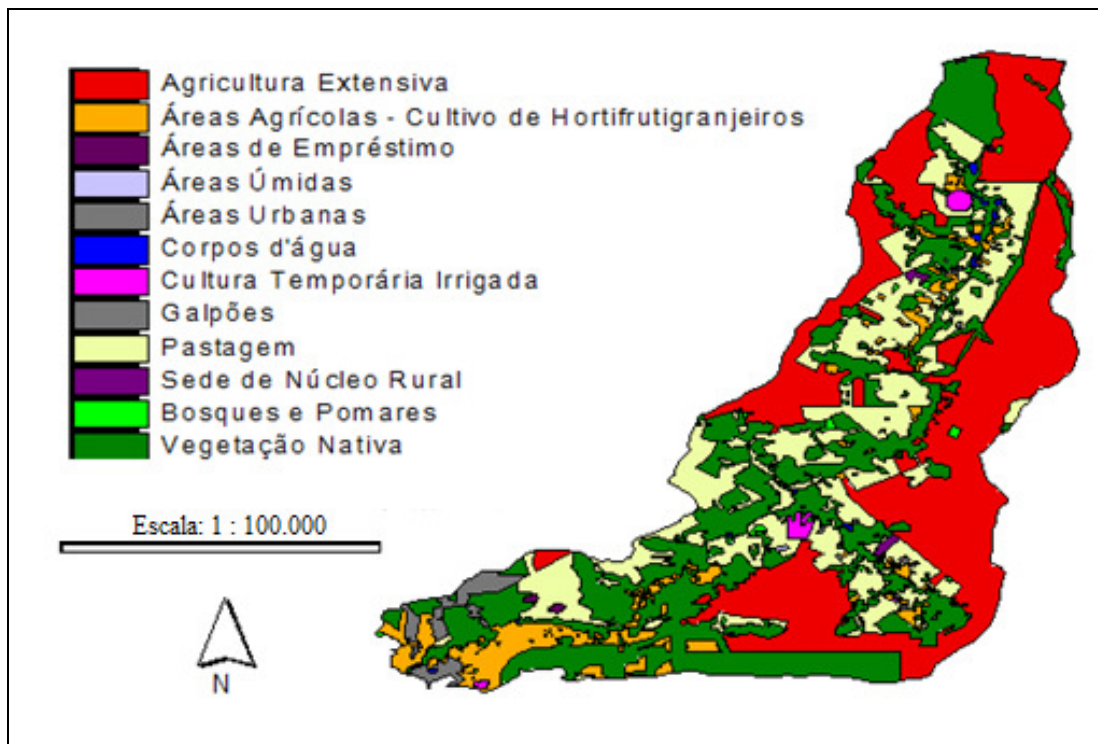


Figura 3.2 - Perfil de uso do solo na bacia do Pipiripau. Fonte: CHAVES & PIAU, 2008.

Devido à sua vocação agrícola, trata-se de uma bacia extremamente importante para o Distrito Federal, sendo responsável por boa parte da produção hortifrutigranjeira do DF (SOUZA, 2005). É, também, o principal manancial que abastece a população de Planaltina – DF, e, por esses motivos, integra programas governamentais como o *Produtor de Água* da Agência Nacional de Águas e o *HELP/PHI* da UNESCO, que visam promover o uso sustentável dos recursos hídricos e a conservação de água e solo.

Em consequência do uso agrícola intensivo do solo da bacia, durante o estudo de campo e coleta de informações para subsidiar o presente trabalho, foram identificadas evidências de uso dos seguintes pesticidas:

- Inseticidas Organoclorados: Aldrin, Clorotalonil;
- Inseticidas Carbamatos: Carbaryl, Carbofuran;
- Herbicidas: 2,4 D acid, Atrazine, Glifosato;
- Inseticidas Piretróides: Deltametrina, Tetrametrina;
- Inseticida / acaricida: Ivermectina; Imidacloprid;
- Fungicidas: Thiram; Mancozeb;
- Inseticidas Neonicotinóides: Thiamethoxan;
- Inseticidas Organofosforados: Malathion, Metamidophos, Monocrotophos.

A CAESB realiza monitoramento rotineiro da qualidade da água superficial do ribeirão Pípiripau em relação a pesticidas, conforme determinado pelas Normas de Qualidade da Água para Consumo Humano instituídas pelas Portarias MS nº 518/2004, e nº 2914 /2011.

Entre 2000 e 2006, foram encontradas concentrações de pesticidas na água que excederam os limites da Resolução CONAMA 357/2005 para os compostos Carbaryl, Aldrin, Dieldrin e Cobre. Alguns desses compostos, tais como o Aldrin e o Metamidophos são de uso proibido, e os traços encontrados na água podem ser consequência da persistência do produto no ambiente (solo e sedimentos) devido ao seu uso no passado.

Não foram detectados resíduos de glifosato na série de dados da CAESB e tampouco nas amostras de água analisadas por essa companhia até julho/2013, de acordo com informações pessoais dos técnicos responsáveis pela análise no âmbito daquela Companhia. Contudo, observou-se que a maior parte das amostragens foram realizadas durante o período de estiagem, o que não assegura a identificação de pesticidas no manancial, principalmente do glifosato, que possui meia-vida curta, entre 6 e 8 dias, na matriz água (MORAES & ROSSI, 2010).

Dessa forma, optou-se, no estudo de campo que compõe o presente trabalho, por realizar amostragem no período chuvoso em uma pequena gleba rural da bacia, com culturas, pulverizações e métodos de cultivo homogêneos, avaliando-se a concentração do glifosato na água do ribeirão e do escoamento superficial. A escolha do glifosato como parâmetro analítico para aplicação nesta Tese se deve ao fato desse produto ser utilizado em larga escala no Brasil, havendo laboratórios capacitados para sua detecção, o que resultou na redução dos custos do projeto.

### **3.1.1 GLEBA E CULTURA OBJETO DO ESTUDO**

A gleba escolhida como objeto do presente estudo, situada na Fazenda Bandeirinha, é utilizada para cultivo de soja (*Glycine max*), na modalidade sequeiro, em rotação com milho (*Zea mays*), sendo esta última, a cultura adotada na safra anterior.

A propriedade possui uma área de aproximadamente 250 ha (Figura 3.3), dividida em três “talhões”, delimitados por estradas rurais. Apesar da fazenda ser constituída por solos heterogêneos, o trato cultural é o mesmo para todo o sistema de cultivo.

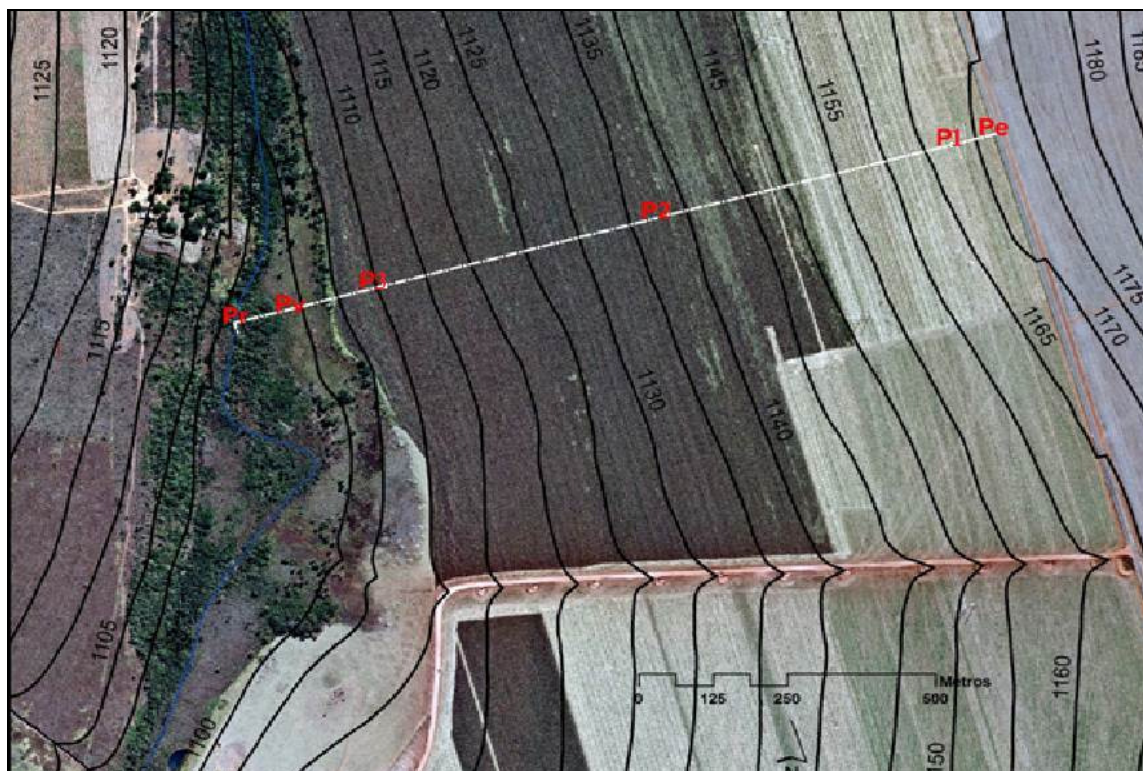


Figura 3.3 - Área de estudo e pontos de coleta de amostra na Fazenda Bandeirinha – Formosa / GO.

Um transecto de 1.500 m de comprimento foi definido na vertente estudada, para a amostragem das concentrações de glifosato nas amostras coletadas sub e superficialmente na área da lavoura, transecto este cujo ponto mediano tem as coordenadas 15°28'45" S e 47°28'45" W.

Na gleba se faz plantio convencional desde 1984, tendo sido adotada a modalidade de plantio direto em 1991. O plantio analisado no presente Estudo foi o da soja (plantio direto), utilizando sementes Pioneer da variedade P 98-4-30 (98 Y 30, ZAH 4.1), tecnologia *Roundup Ready*®. Essa variedade, de acordo com o fabricante, é precoce e estável, possui excelente potencial produtivo e tolerância ao acamamento e à Mancha-Alvo, contudo não é indicada para solos compactados. A cultura foi plantada na safra de verão (2012 / 2013).

### 3.1.2 CLIMA

Todos os eventos de precipitação ocorridos na gleba durante o período de estudo foram registrados (Figura 3.4), vez que essa informação foi crucial para amostragem da enxurrada e do material percolado da gleba.



Figura 3.4 - Pluviômetro instalado na área de estudo.

Nesse sentido, um pluviômetro foi instalado na sede da Fazenda Bandeirinha, distante cerca de 1.000 m dos pontos de coleta, com objetivo de facilitar o acesso para o leitorista, que era o gerente da propriedade. As leituras foram feitas diariamente às 07h e 17h e registradas em formulário próprio, sendo este arquivado na sede da Fazenda.

Quanto à série histórica de chuvas, na bacia do ribeirão Pípiripau o período de maior pluviosidade vai de outubro a março, quando ocorre, aproximadamente, 85% da precipitação anual total. O mês de maior precipitação é dezembro e o menos chuvoso é julho (CAESB, 2001). Considerando a precipitação pluvial média anual de 1.306 mm e a temperatura média de 22° C, o clima da bacia é classificado como Aw de Köppen.

A precipitação média anual da bacia (Figura 3.5) foi obtida por meio da análise de dados provenientes de uma estação pluviométrica instalada em sua região central, no Núcleo Rural Taquara, distante 16 km da gleba de estudo.

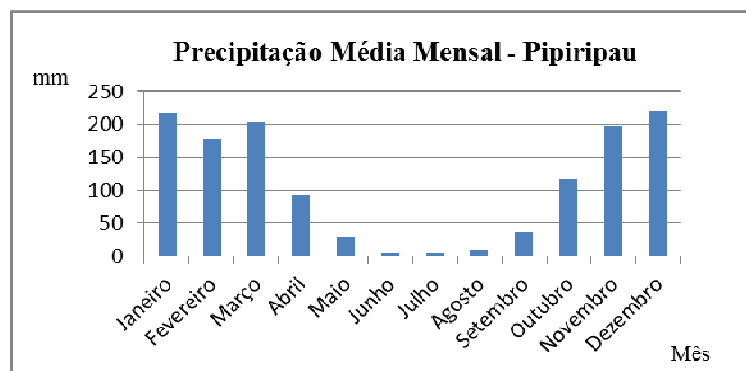


Figura 3.5 - Precipitação média mensal da bacia do Pipiripau.

Analisando-se a série histórica de precipitação, referente ao período de 1972 a 2004 (CHAVES & PIAU, 2008), apreende-se que, para o período de outubro a janeiro, têm-se um volume médio de 750 mm que corresponde a 57 % da precipitação anual média da bacia. Contudo, ressalta-se que a precipitação nessa região possui alta variabilidade.

### 3.1.3 SOLOS

A gleba estudada, está localizada na transição entre o Latossolo Vermelho e o Neossolo Quartzarênico.

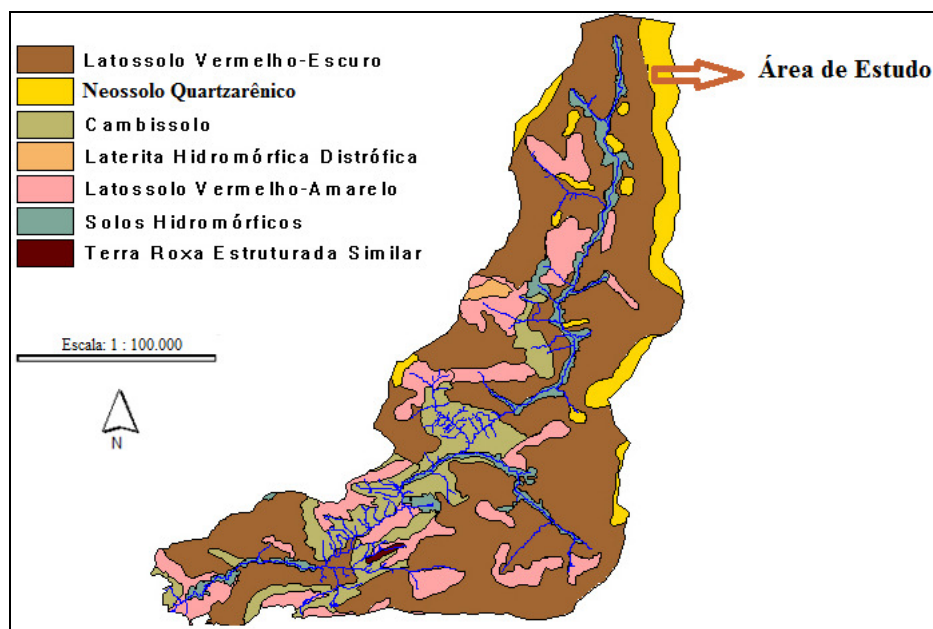


Figura 3.6 - Principais classes de solos da bacia do ribeirão Pipiripau. Fonte: CAESB (2001).

Como a determinação da textura e da composição química do solo é condição fundamental para realização de estudos de mobilidade de pesticidas, vez que o coeficiente de adsorção destes produtos está diretamente relacionado ao teor de matéria orgânica e

argila presente nas áreas de aplicação, foi realizada em 03/10/2012 amostragem na gleba, para análise granulométrica e do complexo sortivo do solo.

Foram retiradas amostras de 10 parcelas de solo no entorno de cada um dos pontos de amostragem de água de enxurrada na profundidade de 00-30 cm. Essas amostras foram acondicionadas em um recipiente plástico e homogeneizadas. Desse recipiente foi retirada uma amostra composta de cerca de 1 kg de solo (Figura 3.7), que depois de identificadas e codificadas com o número do ponto de coleta, foram enviadas ao laboratório contratado (SOLOQUIMICA Análises de Solo Ltda.) para proceder às análises.

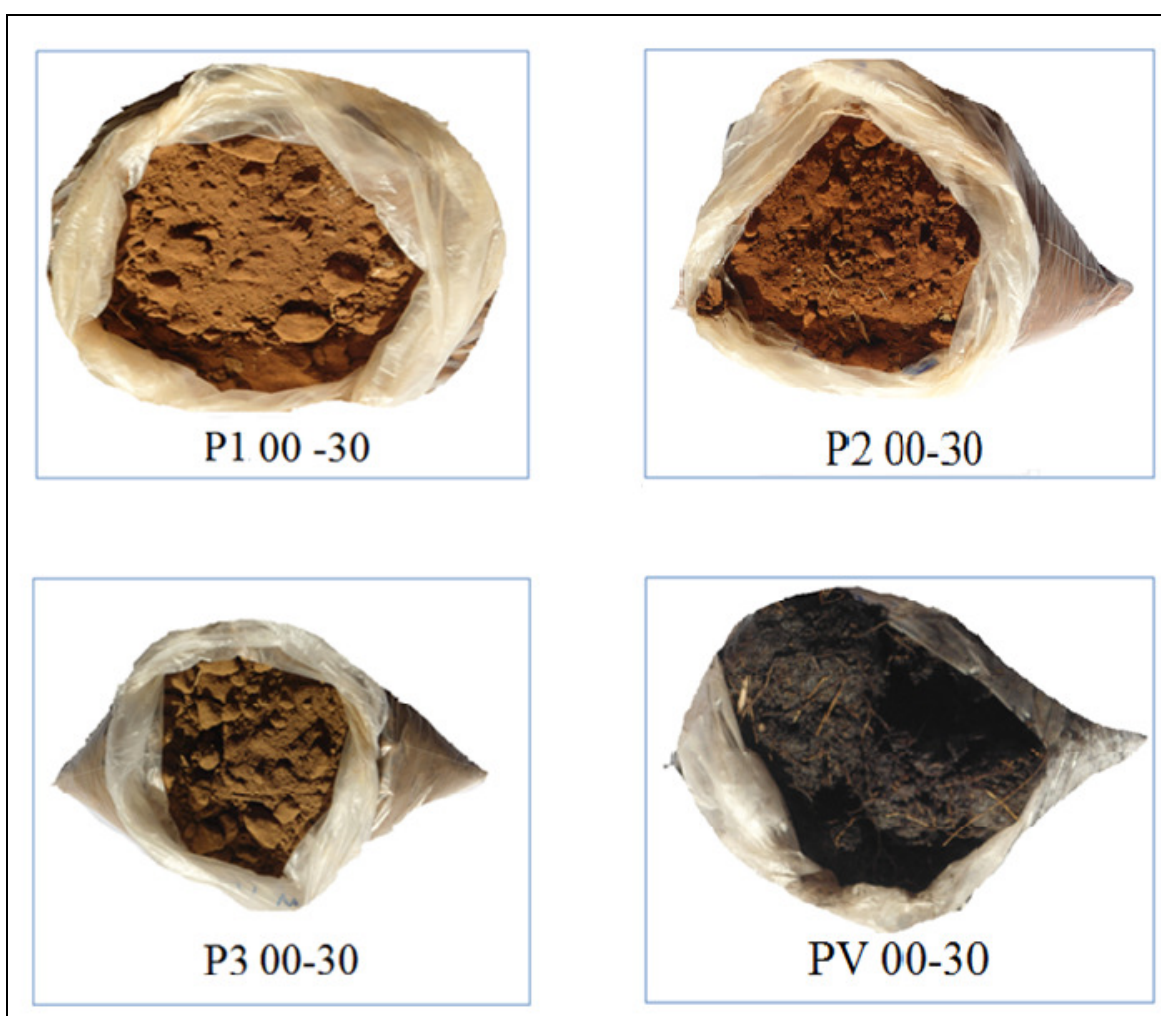


Figura 3.7 - Amostras compostas de solo dos pontos de amostragem, coletadas em 03/10/2012.

A Tabela 3.1 abaixo apresenta os resultados consistidos das análises das amostras de solo coletadas na área de estudo. Tais resultados são bastante compatíveis com as características visuais dos pontos de coleta analisados.

Tabela 3.1 - Resultados analíticos da composição do solo da área de estudo, amostragem: outubro / 2012.

Pontos de Amostragem	P1	P2	P3	PV
Composição Granulométrica:				
Argila, g/kg	200,0	175,0	150,0	350,0
Areia, g/kg	775,0	725,0	700,0	250,0
Silte, g/kg	25,0	100,0	150,0	400,0
Complexo Sortivo:				
pH em H <sub>2</sub> O, sem unidade	6,0	6,2	6,3	4,9
Fósforo - P, em mg/dm <sup>3</sup> = ppm	97,4	12,7	25,0	12,1
Cálcio - Ca, em mol/dm <sup>3</sup> = mE/100mL	2,6	3,9	3,8	0,5
Magnésio - Mg, em mol/dm <sup>3</sup> = mE/100mL	0,3	0,5	0,5	0,2
Potássio - K, em mol/dm <sup>3</sup> = mE/100mL	0,3	0,2	0,3	0,1
Sódio - Na, em mol/dm <sup>3</sup> = mE/100mL	0,04	0,02	0,04	0,03
Alumínio - Al, em mol/dm <sup>3</sup> = mE/100mL	0,0	0,0	0,0	4,3
Acidez (H + Al), em mol/dm <sup>3</sup> = mE/100mL	3,7	3,2	3,4	10,5
Soma das bases, em mol/dm <sup>3</sup> = mE/100mL	3,3	4,6	4,6	0,8
CTC ou T, em mol/dm <sup>3</sup> = mE/100mL	7,0	8,0	8,0	11,0
Saturação por bases - V, em %	47,0	59,0	58,0	7,0
Saturação por alumínio - m, em %	0,0	0,0	0,0	84,0
Saturação com sódio - ISNa, em %	0,6	0,3	0,5	0,3
Carbono orgânico - C, em g/kg	14,3	20,5	19,8	24,9
Matéria orgânica - MO, em g/kg	24,6	35,3	34,1	42,8

Aplicando-se o triângulo textural<sup>26</sup> (LEMOS & SANTOS, 1984) aos resultados degranulometria, Tabela 3.1, obtém-se um solo franco arenoso nos pontos P1, P2 e P3, localizados em área de lavoura e um solo franco argiloso na área de vereda - PV (Figura 3.8). O teor de matéria orgânica, apesar de baixo, é compatível com os valores encontrados na literatura para solos agrícolas (CALEGARI et al., 1992).

<sup>26</sup> Técnica de classificação textural de solos, onde linhas horizontais marcam % (em massa) de argila, e linhas inclinadas à direita e à esquerda, marcam o % de silte e de areia, respectivamente.





Figura 3.8 - Diagrama triangular com as diversas classes de textura de um solo (LEMOS & SANTOS, 1984). Em vermelho, a classificação do solo da área de lavoura do estudo.

De acordo com a classificação hidrológica do solo para as condições brasileiras proposta por SARTORI (2004), o solo da área de lavoura da gleba estudada se enquadra no Grupo Hidrológico B, caracterizado por:

- i. Solos profundos (100 a 200 cm);
- ii. Moderada taxa de infiltração e moderada resistência e tolerância à erosão;
- iii. Solos porosos com gradiente textural variando entre 1,20 e 1,50;
- iv. Solos de textura arenosa ao longo do perfil;
- v. Solos com boa macroporosidade em todo o perfil;

### 3.1.4 TOPOGRAFIA

Em relação à topografia, a bacia apresenta relevo dominante plano a suave ondulado ( $< 5^\circ$ ), cobrindo 58 % da sua área total (Figura 3.9). O comprimento de rampa médio da bacia é de 740 m (CHAVES & PIAU, 2008).

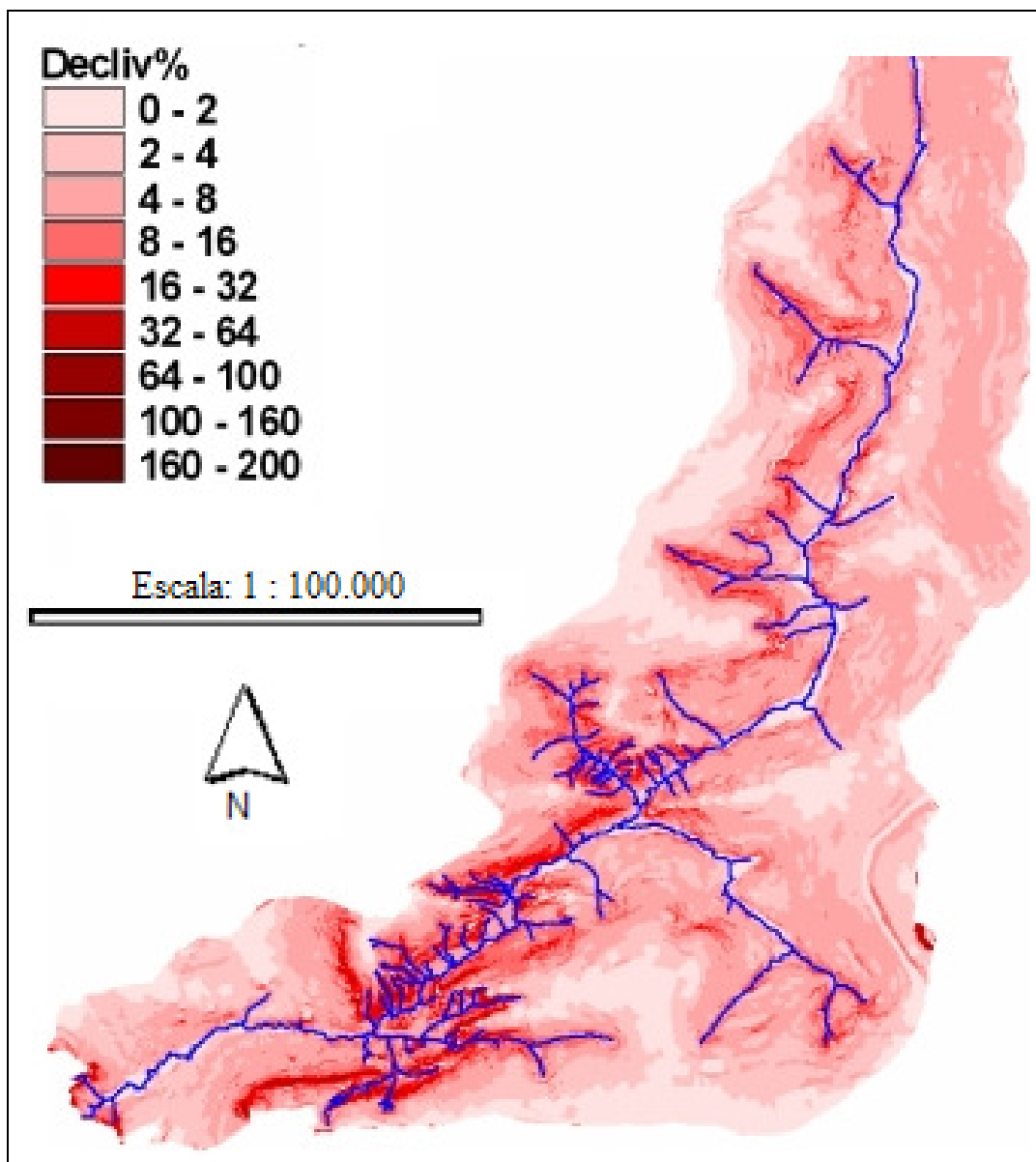


Figura 3.9 – Declividade da bacia do ribeirão Pipiripau (CHAVES & PIAU, 2008).

Considerando as altitudes dos pontos de amostragem (1098 no rio, e 1170 m no divisor de águas) e o comprimento de rampa da vertente estudada (1500 m), Figuras 3.3 e 3.10, a declividade média da área de estudo é de 4,6 %, coincidindo com os valores definidos na Figura 3.9.

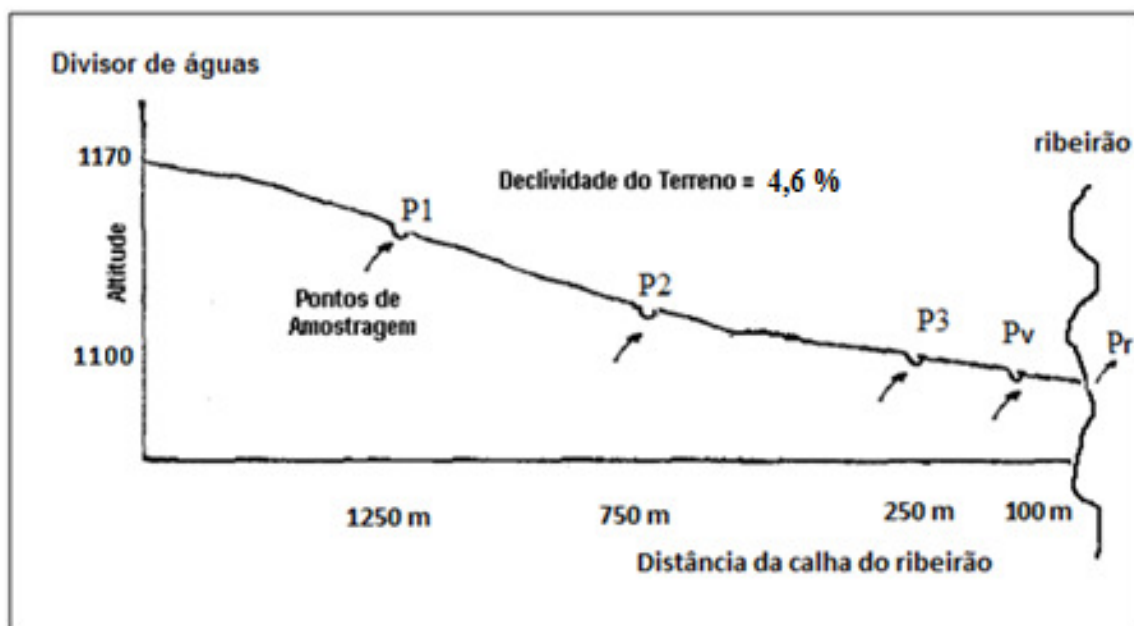


Figura 3.10 - Esquema dos pontos de instalação dos equipamentos de amostragem.

### 3.1.5 HIDROSEDIMENTOLOGIA

Em relação à questão hidrosedimentológica, apesar de haver duas pequenas barragens de captação no canal principal do curso d'água, o fluxo do ribeirão Pípiripau pode ser considerado como a fio d'água e como um ambiente lótico.

A despeito de não haver dados sedimentológicos obtidos de maneira sistemática na bacia, um estudo prospectivo de produção de sedimento, realizado por meio de modelagem matemática, concluiu que o aporte de sedimento médio anual em seu exutório é de 1,5 mil toneladas. Esse valor representa uma produção específica de sedimento de  $10 \text{ t km}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ , considerada como baixa (LIMA et al., 2001).

### 3.1.6 TRATOS CULTURAIS

Foi realizado levantamento de todas as aplicações de insumos utilizados na gleba de estudo durante o período analisado. As etapas de preparação de sementes, plantio e aplicação de pesticidas estão ilustradas nas Figuras 3.11, 3.12 e 3.13 a seguir.



Figura 3.11 - Preparação de sementes para plantio.



Figura 3.12 - Plantio direto de soja, na Fazenda Bandeirinha.



Figura 3.13 - Aplicação de glifosato pós - plantio.

O sistema de cultivo adotado na propriedade alvo é o do Plantio Direto do cultivar soja RR. As operações culturais usadas na gleba estudada foram as seguintes:

- i. aplicação de ácido bórico e cloreto de potássio;
- ii. duas aplicações de glifosato pré-plantio associado com inseticida e fertilizantes;
- iii. preparação das sementes com adição de inoculantes e adesivos; e
- iv. uma terceira e última aplicação de glifosato pós-plantio, associado a inseticidas e outros herbicidas.

Os produtos utilizados, concentrações, funções e reações com o glifosato são apresentados nas Tabelas 3.2 a 3.6 abaixo.

Tabela 3.2 - Primeira aplicação na gleba de estudo. Preparação para o plantio. Data: 26/09/2012.

Produto	Unid.	Quant.ha	Total	Função / ação	Reação c/ Roundup
Ácido Bórico	kg	5	1125	Crescimento vegetativo.	Redutor de <i>pH</i> , favorece estabilidade da calda / solução de glifosato.
Cisbrafol Silicon	L	0,2	45	Fertilizante foliar.	Evita a dispersão de moléculas.
KCl	kg	200	45000	Aumentar concentração de K no solo e a produtividade da soja.	Alguns ambientalistas alegam reação antimicrobiológica no solo devido ao Cloreto. O cloro acelera a degradação do glifosato.

Tabela 3.3 - Segunda aplicação. Pré-plantio. Data: 25/10/2012. Vazão: 200 L / ha. Cap. Pulv: 2000 L.

Produto	Unid	Quant.ha	Total	Função / ação	Reação c/ Roundup
Roundup WG	kg	2,5	562,5	Herbicida não seletivo, de ação pós-emergente. Permite o controle de plantas mono e dicotiledôneas. Ação na parte aérea e raízes.	Não se aplica.
Cisbrafol Silicon	L	0,03	6,75	Fertilizante foliar.	Evita a dispersão de moléculas.
DNA	L	0,15	33,75	Fertilizante Foliar.	Desconhecido.
Regent 20 GR	kg	0,01	2,25	Inseticida.	Desconhecido.

Tabela 3.4 - Terceira aplicação. Pré-plantio. Data: 14/11/2012. Vazão: 100 L / ha. Cap. Pulv.: 2000 L.

Produto	Unid.	Quant.ha	Total	Função / ação	Reação c/ Roundup
Roundup WG	kg	1,5	337,5	Herbicida não seletivo, de ação pós-emergente. Permite o controle de plantas mono e dicotiledôneas. Ação na parte aérea e raízes.	Não se aplica.
Nano	ml	0,04	9	Inseticida Biológico. Fertilizante Foliar.	Desconhecido.
DNA	L	0,1	22,5	Fertilizante Foliar.	Desconhecido.
Talstar 100 CE	kg	0,3	67,5	Inseticida Piretroide, formicida e acaricida.	Desconhecido.
Roundup Ultra	kg	1,75	393,75	Herbicida não seletivo, de ação pós-emergente.	Não se aplica.

Tabela 3.5 - Quarta aplicação. Pós-plantio. Data: 11/12/2012. Vazão: 100 L / ha. Cap. Pulv.: 2000 L.

Produto	Unid.	Quant.ha	Total	Função / ação	Reação c/ Roundup
Roundup WG	kg	1	225	Herbicida não seletivo, de ação pós-emergente. Permite o controle de plantas mono e dicotiledôneas. Ação na parte aérea e raízes.	Não se aplica.
Nano	ml	0,03	6,75	Inseticida Biológico. Fertilizante Foliar.	Desconhecido.
DNA	L	0,1	22,5	Fertilizante Foliar.	Desconhecido.
Acefato Nortox	kg	0,7	157,5	Inseticida sistêmico	Possível fitotoxicidade.

Tabela 3.6 - Preparação das sementes de soja. Data de plantio: 16/11/2012.

Produto	Unid.	Quantidade / ha	Total aplicado na gleba
Semente Pioneer P 98-4-30	kg	29	6525
ADM 00-08-42	kg	300	67500

No tratamento das sementes (Tabela 3.6), adicionalmente foram utilizados os seguintes produtos: Inoculante BIAGRO, Avicta, Standak Top, Inoculante CCAB, Cisbrafol Silicon.

### 3.2 AMOSTRAGEM E EQUIPAMENTOS

Foram realizadas três campanhas de amostragem de água superficial e do percolado, todas no período após as aplicações do glifosato na cultura, logo após as primeiras chuvas. Foi definida uma área de vereda (PV), localizada nas proximidades da gleba de estudo, para ser tomada como área testemunha.

Os compartimentos ambientais avaliados: escoamento superficial, material percolado a 50 cm de profundidade, e água superficial, tiveram pontos de amostragem localizados na área de lavoura a 250 (P3), 750 (P2) e 1250 m (P1) de distância da calha do ribeirão, conforme ilustrado na Figura 3.10.

Todas as amostras foram coletadas em garrafas de poliestireno, utilizando-se técnica adequada, de acordo com o manual desenvolvido pela CETESB - SP, de forma a garantir a não contaminação cruzada das amostras. As técnicas e equipamentos adotados no estudo são relatados nos tópicos a seguir.

### 3.2.1 ÁGUA DO ESCOAMENTO SUPERFICIAL

As amostras de água provenientes do escoamento superficial foram coletadas em recipientes acoplados a estruturas conhecidas como caixas de Gerlach, criadas originalmente por GERLACH e adaptadas por MORGAN (1979), com a finalidade de coleta de sedimentos e quantificação do escoamento superficial. Foram construídas em chapa de aço galvanizado de 2 mm de espessura, conforme figuras 3.14 e 3.15 abaixo.

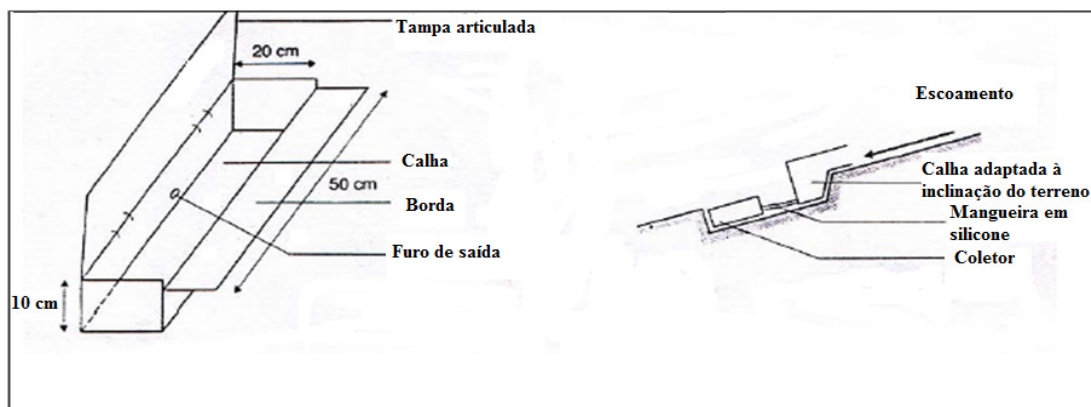


Figura 3.14 - Caixa de Gerlach adaptada de MORGAN (1979).



Figura 3.15 - Instalação dos kits de amostragem de água do escoamento superficial.

### 3.2.2 ÁGUA DO MATERIAL PERCOLADO

Foram realizadas perfurações no solo com uso de trado, com profundidade de 50 cm na zona insaturada, para instalação de sonda e bomba de sucção, com vácuo de 50 kPa, acopladas a extratores de porcelana e recipientes conforme ilustram as Figuras 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19 abaixo.

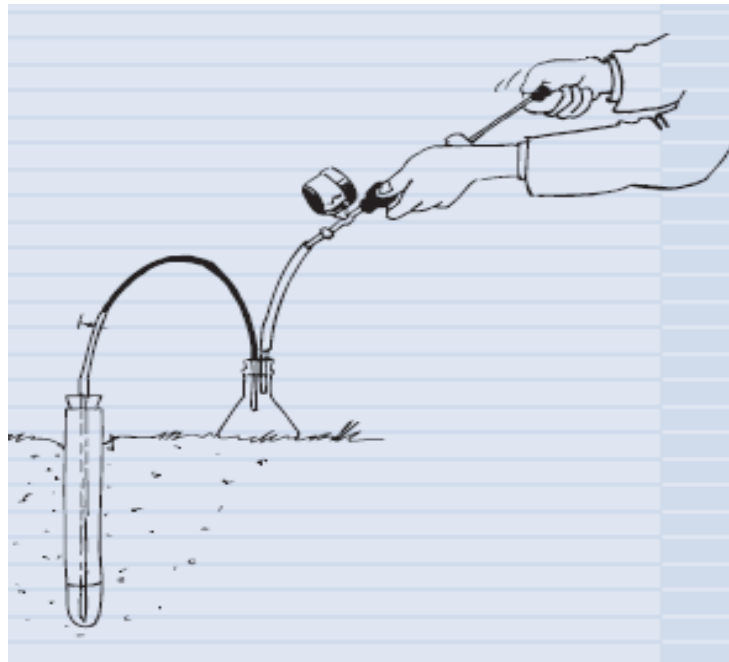


Figura 3.16 - Esquema para extração de amostras de água percolada.  
Fonte: [www.eijkelkamp.com](http://www.eijkelkamp.com)



Figura 3.17 - Conjunto para amostragem de água percolada.  
Fonte: [www.eijkelkamp.com](http://www.eijkelkamp.com)



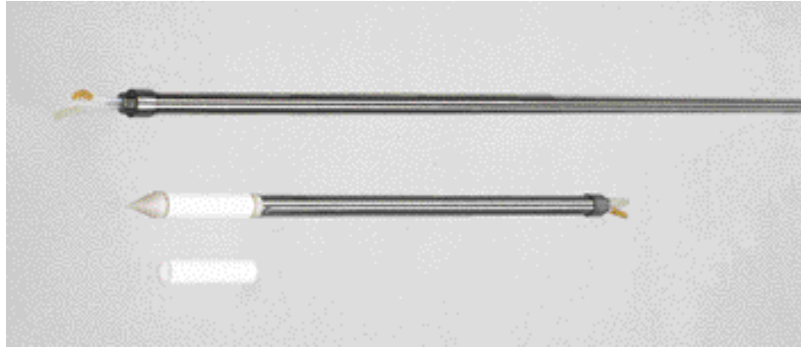


Figura 3.18 - Extrator de amostras de água percolada.  
Imagem fornecida por: [www.eijkelkamp.com](http://www.eijkelkamp.com)



Figura 3.19 - Extração de amostras de água percolada na área testemunha.

Adicionalmente foram realizados dois furos com 20 cm de diâmetro, localizados paralelamente a cada um dos pontos de amostragem para instalação de garrafas coletoras de material percolado, conforme ilustram as Figuras 3.20, 3.21 e 3.22 abaixo.



Figura 3.20 - Perfuração para instalação de coletores na área de lavoura.



Figura 3.21 - Instalação de coletores de material percolado na área testemunha.



Figura 3.22 - Vedação dos pontos de coleta do escoamento subsuperficial.

### 3.2.3 ÁGUA SUPERFICIAL

As amostras de água do ribeirão, Figura 3.23 foram coletadas com Amostrador de Sedimentos em Suspensão – Mod. DH-48, que acumula volumes em diversas profundidades, com uso de recipientes de vidro. O acesso ao ponto se deu a partir da margem direita do Pípiripau, em ponto alinhado com os demais pontos de amostragem na gleba agrícola objeto de estudo.



Figura 3.23 - Coleta de amostras compostas de água superficial.

### 3.3 LOCAÇÃO DAS SEÇÕES DE AMOSTRAGEM

Os pontos de coleta na área de lavoura estão localizados equidistantes 500 m, em linha reta, perpendicular às curvas de nível da gleba (Figuras 3.3 e 3.10). Os kits de amostragem foram instalados em pares para cada ponto de coleta, e alocados distantes 5 metros, lateralmente, uns dos outros. Para amostragem do material percolado foi utilizada a área lateral dos pontos de coleta (Figura 3.24).

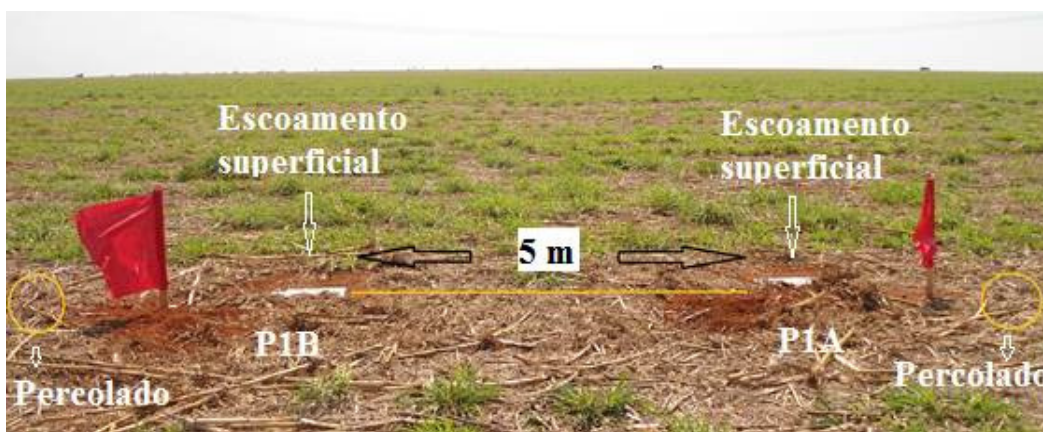


Figura 3.24 – Esquema de localização dos pontos de coleta e amostragem da área de estudo.

As coordenadas dos pontos de amostragem apresentados nas Figuras 3.3, 3.10 e 3.24 são as seguintes (em UTM – 23 L):

- Pe = ponto na estrada, utilizado como referência:

Altitude: 1170 m;

Coordenadas: 0234379 E, 8287338 S.

- P1 = ponto na lavoura, amostragem de escoamento superficial e subsuperficial a 1250 m do ribeirão:

Altitude: 1168 m;

Coordenadas: 0234309 E, 8287319 S.

- P2 = ponto na lavoura, amostragem de escoamento superficial e subsuperficial a 750 m do ribeirão:

Altitude: 1138 m;

Coordenadas: 0233826 E, 8287187 S.

- P3 = ponto na lavoura, amostragem de escoamento superficial e subsuperficial a 250 m do ribeirão:

Altitude: 1110 m;

Coordenadas: 0233341 E, 8287057 S.

• Pv = área testemunha, vereda, amostragem de escoamento superficial e subsuperficial a 100 m do ribeirão:

Altitude: 1100 m;

Coordenadas: 0233197 E, 8287017 S.

• Pr = ponto no ribeirão, amostragem de água superficial:

Altitude: 1098 m;

Coordenadas: 0233101 E, 8286992 S.

### **3.4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO E DELINEAMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.4.1 VARIÁVEIS ESTUDADAS**

- Variável dependente (Y): Presença e concentração na água superficial, na água proveniente do escoamento superficial e no material percolado do agrotóxico glifosato.

-Variáveis independentes (X): Turbidez das amostras, percentual de argila dos pontos de amostragem, matéria orgânica dos pontos de amostragem, precipitação na área de estudo, período transcorrido entre a aplicação do glifosato e a amostragem e entre o plantio e a amostragem, e distância dos pontos amostrados do ribeirão Pipiripau.

- Delineamento: DIC, com cinco tratamentos (pontos de amostragem P1, P2, P3, PV e PR) e 30 repetições (3 campanhas x 2 amostras x 5 pontos), referentes às amostras coletadas.

#### **3.4.2 REPETIÇÕES E AMOSTRAGEM**

Foram realizadas três campanhas de amostragem, todas após as aplicações do glifosato na área de lavoura e durante o primeiro evento de precipitação pós-aplicação. A presença e quantificação da concentração da variável dependente pesquisada (glifosato) foi avaliada na água proveniente do escoamento superficial e do escoamento subsuperficial na profundidade de 50 cm, na área de lavoura (P1, P2 e P3). Adicionalmente, foram feitas amostragens em uma área de várzea (PV), ao final da lavoura, e na água do ribeirão Pipiripau (PR), imediatamente a jusante do transecto estudado.

Os compartimentos ambientais avaliados na área de lavoura tiveram pontos de amostragem localizados a 250 m (P3), 750 m (P2) e 1250 m (P1) de distância da calha do ribeirão. A distribuição dos pontos de amostragem foi definida conforme segue abaixo:

- Escoamento superficial: 4 pontos de amostragem com duas repetições cada, sendo 3 na área de lavoura e 1 na área de várzea;
- Material percolado: 4 pontos de amostragem, com profundidade de 50 cm e duas repetições cada, sendo 3 na área de lavoura e 1 na área teste de várzea;
- Água do ribeirão: 2 pontos de amostragem composta, uma localizada ao final do transecto da vertente, outra localizada 200 m a jusante da primeira.

As amostras coletadas na vertente e no ribeirão, bem como as amostras das caldas do glifosato, aplicado na lavoura foram devidamente acondicionadas, refrigeradas, e encaminhadas ao laboratório, para análise.

### **3.4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA**

Os resultados foram tabulados em planilha eletrônica, a partir da qual foram gerados gráficos e tabelas para análise das séries de dados obtidos. Para determinação de valores extremos (*outliers*), foi realizado Teste de Grubbs, e ajuste das tabelas utilizadas para análise de regressão linear simples e de correlação entre as variáveis.

O tratamento estatístico dos dados consistiu de:

- Análise de semelhança das variâncias (ANOVA) obtidas a partir dos dados plotados na planilha eletrônica do Excel da Microsoft;
- Construção de séries de dados, realizando-se o Teste de Duncan, para a semelhança das médias da variável dependente, considerando-se as variâncias conhecidas e as matrizes de correlação.
- Análise de Variância (ANOVA) com Distribuição Inteiramente Casualizada – DIC, por meio do software ASSISTAT, Versão 7.6 beta (SILVA, 2013);

➤ Testes de normalidade e estatística descritiva para as séries de dados obtidas por meio do software ASSISTAT, Versão 7.6 beta (SILVA, 2013);

➤ Scatterplots entre a variável dependente e cada uma das variáveis independentes;

### **3.5 ANÁLISES LABORATORIAIS**

Durante o período de estudo, a equipe de campo ficou alojada nas instalações da Fazenda Bandeirinha, localizada no Núcleo Rural Pípiripau em Formosa - GO, onde foi montado um posto avançado para recebimento, preparo, conservação e envio das amostras coletadas para o laboratório contratado proceder as análises de glifosato. As análises de Turbidez foram feitas no Local.

As amostras de água enviadas ao laboratório foram nomeadas e codificadas, sendo os dois primeiros caracteres do código referentes ao ponto de amostragem, o terceiro à repetição e o dígito à campanha. O laboratório não teve acesso aos dados de localização e procedência das amostras. Os códigos utilizados foram os seguintes:

Ponto 1: P1A-1, P1B-1; P1A-2, P1B-2; P1A-3, P1B-3;

Ponto 2: P2A-1, P2B-1; P2A-2, P2B-2; P2A-3, P2B-3;

Ponto 3: P3A-1, P3B-1; P3A-2, P3B-2; P3A-3, P3B-3;

Ponto Vereda: PVA-1, PVB-1; PVA-2, PVB-2; PVA-3, PVB-3;

Ponto Ribeirão: PR-1, CAP-1; PR-2, CAP-2; PR-3, CAP-3;

As amostras retiradas em campo foram transferidas das Garrafas de Gerlach para recipientes de poliestireno previamente identificados, inertes e estéreis, ainda em campo, evitando-se ao máximo a contaminação cruzada das amostras, conforme Figura 3.25. Em seguida, as amostras foram encaminhadas para um mini laboratório improvisado nas instalações da Fazenda Bandeirinha em Formosa-GO, onde foram submetidas à análise de Turbidez (Figuras 3.26, 3.27, 3.28 e 3.29) e, após, embaladas e refrigeradas a cerca de 4° C para envio imediato ao laboratório BIOAGRI<sup>27</sup>, em Uberlândia-MG, Figuras 3.30 e 3.31.

---

<sup>27</sup> O laboratório é acreditado pelo INMETRO (CRL 0172) e o método adotado nas análises foi o POP PA 032 / USEPA 300 e 300.1 (determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography), utilizando equipamento de cromatografia de troca iônica, com LQM - Limite de Quantificação do Método da ordem de 0,005 mg/L.



Figura 3.25 – Coleta de amostras de água do escoamento superficial do ponto P3.



Figura 3.26 - Instalações de apoio da Fazenda Bandeirinha.



Figura 3.27 - Turbidímetro portátil para análise de amostras.



Figura 3.28 - Calibração do turbidímetro.



Figura 3.29 - Perfil colorimétrico das primeiras amostras analisadas.



Figura 3.30 - Embalagem das amostras para envio ao laboratório.



Figura 3.31 - Instalações do laboratório BIOAGRI em Uberlândia – MG.



As coletas foram realizadas inteiramente ao acaso, imediatamente após a primeira precipitação após as aplicações do glifosato, ou seja, a amostragem foi realizada em função dos eventos chuvosos, de caráter aleatório.

Não foi possível coletar após a 1ª aplicação do glifosato ocorrida em 26/09/2012 devido à ausência de chuvas no período. As datas das coletas foram as seguintes:

1ª campanha em 18/11/2012, 5 dias após a 2ª aplicação de glifosato;

2ª campanha em 14/12/2012, 4 dias após a 3ª aplicação de glifosato; e

3ª campanha em 14/01/2013 após 35 dias da última aplicação de glifosato.

Considerando os três períodos distintos de amostragem, as coletas foram feitas respectivamente aos 2, 30 e 60 dias após o plantio.

### **3.6 APLICAÇÕES E ESPECIFICIDADES DO MODELO A.R.C.A.**

O modelo de Avaliação de Risco de Contaminação da Água por Pesticidas – A.R.C.A., avaliado no presente estudo, foi desenvolvido por CHAVES (2010), visando à estimativa do risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas por pesticidas, sob diferentes condições topográficas, pedológicas e de uso e manejo do solo. Uma vez calculado o risco de contaminação, analisam-se alternativas para a sua redução, considerando-se aspectos ambientais, sociais e econômicos (CHAVES, 2010).

As diretrizes usadas no desenvolvimento do método proposto foram a integração de indicadores, a facilidade de acesso aos dados e parâmetros indicados, e a simplicidade de uso, de forma a facilitar seu manejo por produtores rurais, extensionistas, gestores ambientais e demais técnicos de assistência rural (CHAVES, 2010). Nesse sentido, o risco de contaminação da água por pesticidas, determinado pelo modelo A.R.C.A., é dado por:

$$R = V \times P_c \quad (3.1)$$

Onde,

R = risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas por pesticidas;

V = vulnerabilidade do local à contaminação;

P<sub>c</sub> = potencial de contaminação do pesticida.

De acordo com a equação 3.1, a vulnerabilidade  $V$  é dada como uma função das características fisiográficas e ambientais do local, tais como topografia, conteúdo de argila e matéria orgânica do solo, profundidade até o lençol freático, e condições climatológicas. Já o potencial de contaminação  $P_c$  depende das propriedades químicas, ambientais e ecotoxicológicas dos pesticidas (HORNSBY et al., 1996), bem como do grau de exposição dos grupos-alvo humanos e não humanos (FINIZIO & VILLA, 2002).

As etapas para a aplicação da metodologia A.R.C.A. são as seguintes (CHAVES, 2010):

- I. Estimativa da vulnerabilidade do sítio;
- II. Estimativa do potencial de contaminação do(s) pesticida(s) usado(s);
- III. Cálculo do risco de contaminação;
- IV. Estabelecimento de medidas de manejo para reduzir altos riscos estimados;
- V. Recálculo do risco para nova situação, após a adoção das alternativas de manejo;
- VI. Repetição do procedimento anterior até que sejam obtidos níveis aceitáveis de risco de contaminação.

### **3.6.1 VULNERABILIDADE AMBIENTAL**

A vulnerabilidade do local está relacionada com o grau de sensibilidade intrínseca do sistema natural aos contaminantes (USEPA, 1985). Dessa forma, os compartimentos ambientais considerados foram as águas superficiais (enxurrada, e água do rio) e subterrâneas (lixiviação), e a vulnerabilidade do sítio foi relacionada somente às fontes difusas de aplicação de pesticidas em situações típicas de lavouras (CHAVES, 2010). Dessa forma, a vulnerabilidade do sítio estudado à contaminação por pesticidas no método proposto foi estimada pelo seguinte produto:

$$V = C \cdot L \cdot S \quad (3.2)$$

Onde,

$C$  = percentual de argila do solo;

$L$  = distância do sítio de aplicação ao curso d'água mais próximo (m); e

$S$  = tipo de manejo do solo usado.

Como a importância relativa de cada um dos parâmetros da equação 3.2 é desconhecida, pesos iguais (1,0) foram utilizados para os fatores da vulnerabilidade (HARR, 1987). Além disso, os fatores foram divididos em três intervalos, com correspondentes classes e escores de vulnerabilidade, tal qual se observa na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Parâmetros de vulnerabilidade do A.R.C.A., intervalos, classes e escores (CHAVES, 2010).

Parâmetro	Descrição	Intervalo	Vulnerabilidade	Escore
C	Conteúdo de argila do solo	> 60%	Baixa	1
		30-60%	Média	2
		< 30%	Alta	3
L	Distância ao curso d'água mais próximo	> 1.000 m	Baixa	1
		300-1.000 m	Média	2
		< 300 m	Alta	3
S	Sistema de manejo do solo	Plantio direto - PD	Baixa	1
		Cultivo reduzido - CR	Média	2
		Preparo convenc. - PC	Alta	3

O conteúdo de argila do solo C foi selecionado em função de suas importantes propriedades de atenuação em relação à lixiviação e contaminação (HERMOSIN & CORNEJO, 1989), havendo uma relação direta entre o conteúdo de argila do solo e a adsorção de pesticidas (COX et al., 1997), Figura 3.32.

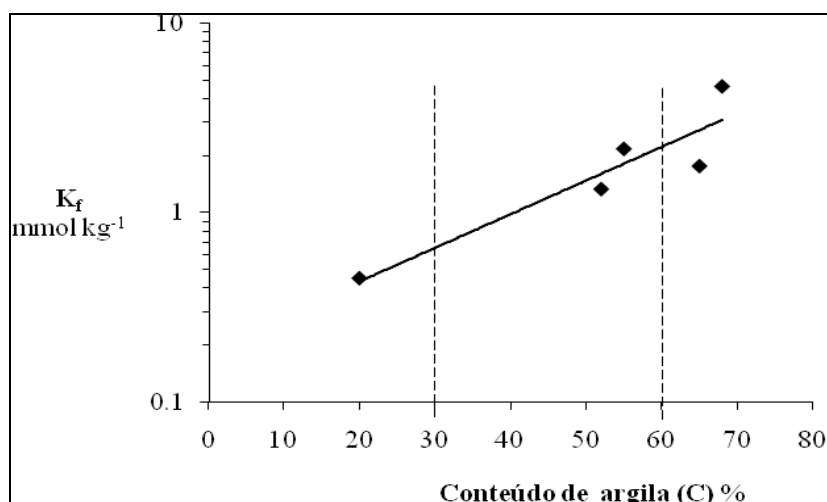


Figura 3.32 - Conteúdo de argila C versus coeficiente de adsorção de pesticidas K<sub>f</sub> (CHAVES, 2010).

Na Figura 3.32, distinguem-se três regiões em relação ao teor de argila do solo, ou seja,  $C < 30\%$ ,  $30\% < C < 60\%$ , e  $C > 60\%$ . Por isso, esses três intervalos foram selecionados para o parâmetro C no modelo A.R.C.A. (CHAVES, 2010).

O segundo parâmetro de vulnerabilidade, a distância do ponto de interesse ao rio mais próximo  $L$ , é uma importante variável fisiográfica, inversamente correlacionada com a vulnerabilidade de contaminação via escoamento, erosão e deriva (CARTER, 2000).

A distância  $L$  do ponto de interesse ao corpo d'água é também fortemente correlacionada com a distância da superfície deste ponto até o lençol freático, conforme pode ser observado na Figura 3.33. Uma vez que a superfície freática é geralmente uma réplica atenuada da superfície do terreno (DOMENICO & SCHWARTZ, 1990), resulta que se a distância  $x$  aumentar, a profundidade  $d$  também aumenta.

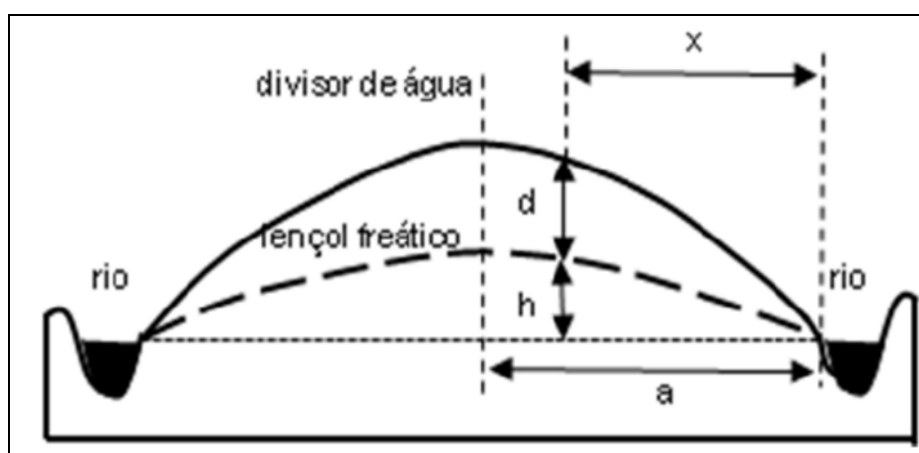


Figura 3.33 - Seção transversal hipotética do terreno, indicando uma relação direta entre a distância ao lençol freático “ $d$ ” e a distância ao curso d'água mais próximo “ $x$ ”. CHAVES (2010).

A distância “ $d$ ” na Figura 3.33 é inversamente proporcional ao potencial de lixiviação e mais difícil de obter que “ $x$ ”. Sendo assim, apenas este último foi selecionado para explicar o escoamento e a lixiviação de pesticidas no modelo A.R.C.A., sendo denominado como parâmetro  $L$  (CHAVES, 2010).

A seleção dos intervalos para o fator  $L$  se baseou numa análise geomorfológica, conduzida em bacias hidrográficas da América do Sul, usando uma rede de drenagem sinteticamente gerada, que resultou em um comprimento médio de vertentes de 1.650 m. Da média e do desvio-padrão dos comprimentos de vertentes continentais, foram obtidos três intervalos para o fator  $L$ :  $L < 300$  m (correspondendo à alta vulnerabilidade);  $300 < L < 1.000$  m (vulnerabilidade média); e  $L > 1.000$  (baixa vulnerabilidade) (CHAVES, 2010).

No caso do parâmetro de vulnerabilidade  $S$ , sabe-se que o tipo de manejo do solo influencia o grau de contaminação difusa do ambiente por pesticidas (CARTER, 2000).

Uma vez que o plantio direto e o cultivo reduzido contribuem significativamente para a redução da enxurrada e da erosão em comparação com o preparo convencional (GEBHARDT et al., 1985), eles reduzem o risco de contaminação da água por pesticidas, pois estes podem estar adsorvidos aos sedimentos transportados (HALL et al., 1991).

Em função do alto teor de matéria orgânica observado nos sistemas de cultivo reduzido do solo, e em função da reconhecida afinidade da matéria orgânica por pesticidas, dada pelo  $K_{oc}$ , o plantio direto é considerado uma prática de manejo que reduz sua lixiviação (CARTER, 2000). Apesar de existir maior densidade de macroporos em solos onde se adotam sistemas de manejo conservacionistas, que tendem a aumentar as taxas de infiltração e lixiviação, o revestimento dos poros com compostos orgânicos tende a reter os pesticidas, reduzindo, assim, o risco de lixiviação (HOLLAND, 2004).

Portanto, e de acordo com as justificativas acima, o A.R.C.A. segue a classificação de sistemas de preparo do solo proposta por GEBHARDT et al. (1985), e uma vez que os efeitos ambientais dos sistemas de cultivo reduzido CR são intermediários ao plantio convencional PC e plantio direto PD, os três sistemas de preparo e os respectivos níveis de vulnerabilidade foram selecionados para o parâmetro S (CHAVES, 2010).

Após ser calculada usando-se os escores correspondentes da Tabela 3.7, V foi reclassificada de acordo com a Tabela 3.8, cujos intervalos têm natureza discreta<sup>28</sup>, podendo variar desde 1 (valor mínimo) até 27 (valor máximo).

Tabela 3.8 - Classificação da vulnerabilidade do sítio à contaminação de acordo com o A.R.C.A.

Intervalo de vulnerabilidade	Nível	Escore
1 - 3	Baixa	1
4 - 9	Média	2
12 - 27	Alta	3

### 3.6.2 POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO

O potencial de contaminação de determinado pesticida  $P_{ci}$  usado no modelo A.R.C.A. é estimado pela seguinte equação (CHAVES, 2010):

<sup>28</sup> Dados quantitativos discretos assumem valores dentro de um conjunto com números específicos. Neste caso, os dados observados formam um conjunto finito de números, vez que o produto da equação 3.2 não produz resultados diferentes daqueles enumerados no intervalo.

$$P_{ci} = M_i \times P_i \times T_i \quad (3.3)$$

Onde,

$P_{ci}$  = potencial de contaminação do pesticida  $i$ ;

$M_i$  = mobilidade do pesticida  $i$  no ambiente;

$P_i$  = persistência do pesticida  $i$  no ambiente; e

$T_i$  = toxicidade do pesticida  $i$ .

Tal qual descrito para a vulnerabilidade, uma vez que a importância relativa dos parâmetros da equação 3.3 é desconhecida, seus pesos foram todos tomados como iguais a 1,0. A vantagem dessa equação sobre outros indicadores de risco, como o GUS (GUSTAFSON, 1989), é que ela incorpora a toxicidade do produto na análise, permitindo uma indicação mais ampla do potencial de contaminação.

A mobilidade e persistência dos pesticidas há muito vem sendo caracterizadas pelo coeficiente de adsorção do solo e matéria orgânica ( $K_{oc}$ ) e por sua meia-vida ( $t_{1/2}$ ). Entretanto, de forma a obter um valor positivo na equação e um balanço numérico entre os parâmetros M e P, as seguintes relações são usadas no modelo (CHAVES, 2010):

$$M = 1 / \log_{10} (K_{oc}) \quad e \quad P = \log_{10} (t_{1/2}) \quad (3.4)$$

Onde,

$K_{oc}$  = coeficiente de sorção do pesticida pela matéria orgânica do solo em  $\text{mg.l}^{-1}$ ; e

$t_{1/2}$  = meia-vida de campo do pesticida em dias.

De acordo com as equações 3.3 e 3.4, quanto maiores os valores de M e P, maior será o potencial de contaminação do pesticida em relação aos recursos hídricos (CHAVES, 2010).

No caso da toxicidade T dos pesticidas, o modelo A.R.C.A. considera que alvos ecológicos e humanos são igualmente importantes. Dessa forma, no cálculo de T foi utilizada a média entre a  $DL_{50}$  aguda para peixes em 96h,  $T_1$ , e a ingestão diária aceitável - IDA a humanos,  $T_2$ , de acordo com a seguinte equação (CHAVES, 2010):

$$T = (T_1 + T_2) / 2 \quad (3.5)$$

Para que a equação 3.5 seja balanceada, as seguintes operações foram necessárias (CHAVES, 2010):

$$T_1 = 4 - \log_{10} (DL_{50}) \text{ e } T_2 = - \log_{10} (IDA) \quad (3.6)$$

De acordo com o A.R.C.A., o potencial de contaminação de cada produto é calculado individualmente pela equação 3.3, o que facilita o ranking dos pesticidas em estratégias de controle ambiental. Além da sua amplitude em relação aos grupos-alvo, os parâmetros dessa equação são facilmente obtidos em bancos de dados *on-line* (p. ex, IUPAC).

No modelo proposto, caso seja necessário calcular o potencial de contaminação global para um grupo de pesticidas usados numa determinada cultura, considerando o conhecimento incompleto do efeito combinado de vários produtos em relação aos seres humanos e ao meio ambiente, este deve ser estimado por:

$$P_c = \text{máx. } (P_{ci}) \quad (3.7)$$

Em que:

$P_c$  = potencial de contaminação de um grupo de pesticidas de certa cultura; e

$P_{ci}$  = potencial de contaminação do pesticida  $i$ .

O sistema de classificação do potencial de contaminação usado no A.R.C.A. é apresentado na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Classificação do potencial de contaminação de pesticidas (CHAVES, 2010).

Potencial de Contaminação ( $P_{ci}$ )	Nível	Escore
0,00 – 0,83	Baixo	1
0,84 – 1,65	Médio	2
1,66 – 2,50	Alto	3

### 3.6.3 ESTIMATIVA DO RISCO GLOBAL DE CONTAMINAÇÃO

O risco de contaminação da água por pesticidas em determinada gleba agrícola, definido pelo modelo A.R.C.A., é, portanto, o produto dos escores indicados nas Tabelas

3.8 e 3.9, e a classificação do risco global para certa cultura em determinada gleba é dado na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Classificação do risco de contaminação por pesticidas de acordo com o A.R.C.A. (CHAVES, 2010).

Valor do Risco Global ( $R_g$ )	Nível	Escore
1 - 2	Baixo	1
3 - 4	Médio	2
6 - 9	Alto	3

Na Tabela 3.10, embora os intervalos de risco apresentem diferentes amplitudes, em função da natureza discreta do produto, eles apresentam a mesma probabilidade de ocorrência, ou seja, 1/3.

Na mesma Tabela, observa-se que há pelo menos um risco mínimo de contaminação da água quando pesticidas são usados. Os níveis e escores apresentados pelo A.R.C.A. possuem a vantagem de agregar as incertezas envolvendo risco de pesticidas, o que dá maior robustez à análise.

### 3.6.4 MANEJO DO RISCO DE PESTICIDAS

Buscando reduzir o risco de contaminação por pesticidas em glebas agrícolas, o modelo A.R.C.A. prevê a redução do potencial de contaminação  $P_c$ , a vulnerabilidade ambiental  $V$ , ou ambos. O potencial de contaminação pode ser reduzido por meio da substituição de produtos com alto  $P_{ci}$  por outros com menores valores (CHAVES, 2010).

Outra possibilidade é a adoção de práticas conservacionistas, reduzindo o valor do parâmetro de manejo do solo  $S$  na Tabela 3.7, e / ou realocando a gleba para uma posição mais a montante, reduzindo o valor do parâmetro  $L$ .

Depois de diferentes alternativas de produtos, manejo do solo ou realocação serem identificadas, o abatimento do risco de contaminação da água por pesticidas pode ser estimado pela seguinte equação (CHAVES, 2010):

$$A_r = 100 [1 - (R_{g1} / R_{g0})] \quad (3.8)$$



Onde,

$A_r$  = percentual de abatimento do risco de contaminação da água por pesticidas;

$R_{g0}$  = escore do risco de contaminação da gleba na condição original;

$R_{g1}$  = escore do risco de contaminação na nova condição.

### 3.7 VALIDAÇÃO DO MODELO A.R.C.A.

Como um dos objetivos do presente estudo é utilizar os dados obtidos em campo para “rodar” o modelo A.R.C.A., com intuito de buscar sua validação, faz-se importante descrever os passos necessários para sua obtenção.

Isto porque, seja adotando-se modelos ou indicadores simples ou complexos, a sua validação é de fundamental importância objetivando minimizar incertezas. Essa validação pode ser entendida como a verificação de que o modelo experimental, dentro do seu domínio de aplicação, se comporta de maneira suficientemente satisfatória com relação aos objetivos do estudo (INPE, 2013), ou seja, se reflete corretamente o sistema real.

A busca da validação do modelo A.R.C.A. foi realizada comparando-se o seu comportamento com o comportamento do sistema real quando ambos foram submetidos às mesmas condições de entrada (INPE, 2013). De maneira geral, o objetivo da validação foi estabelecer credibilidade ao processo analisado. Para isso, foi preciso seguir uma série de passos sequenciais conforme proposto pelo ISEL (2013): avaliação da construção do modelo conceitual, realização de simulações, implementação, análises de dados de entrada, programação, execução e ajustes conforme se observa na Figura 3.34.

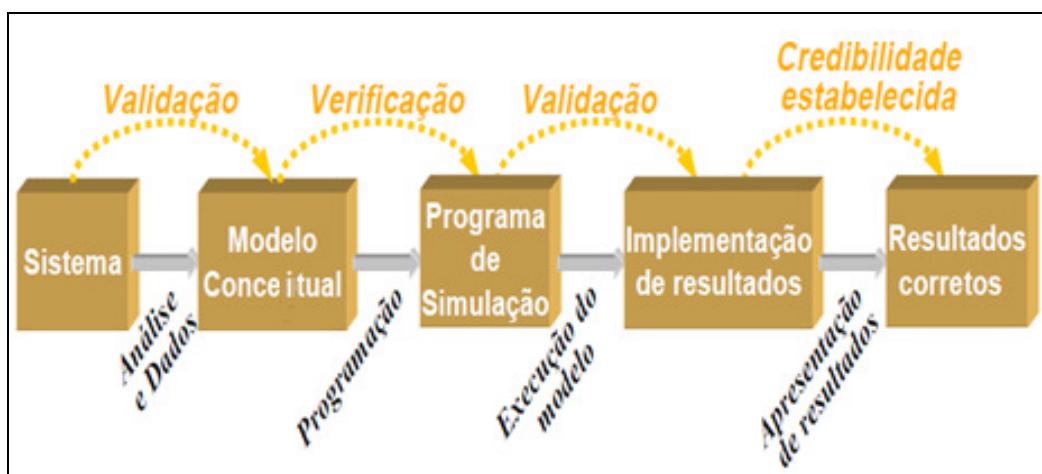


Figura 3.34 - Passos sequenciais para validação de modelos. Fonte: Adaptado de ISEL (2013).

No contexto da validação, a verificação do modelo A.R.C.A. foi um passo importante, visto sua função de determinar se o modelo conceitual foi construído com precisão, minimizando a ocorrência de incertezas e erros. Para isso, foram utilizadas técnicas subjetivas e estatísticas conforme proposto por FERREIRA (2008).

Nesse sentido, validar o modelo A.R.C.A. significa provar que as suas definições, atributos de comportamento e os postulados de função matemáticas são corretos e precisos (EJIOGU, 1993). Também é preciso desenvolver evidências convincentes de que o modelo pode ser adotado, isto é, determinando se a ferramenta realmente apresenta as etapas, atividades e procedimentos de interesse dos envolvidos no processo a ser avaliado.

Uma maneira simples, conforme EJIOGU (1993), de se obter a validação de um modelo é a análise da correlação, grau de relação ou concordância entre dois ou mais parâmetros do modelo com o sistema real, e foi esse o caminho trilhado na presente Tese na busca da validação do A.R.C.A.

No caso do modelo A.R.C.A., buscou-se a validação por meio da comparação entre o risco global calculado pelo modelo com aquele relativo às condições reais de campo do sítio analisado. O parâmetro adotado para a comparação foi a concentração de glifosato presente na água do ribeirão Pípiripau, de acordo com as classes e concentrações estabelecidas na Resolução CONAMA 357/2005.

Nesse sentido, o risco de contaminação da água por glifosato observado no campo foi classificado de acordo com a Tabela 3.11 a seguir.

Tabela 3.11 - Classificação do risco de contaminação da água superficial em campo por glifosato.

VMT – Conama 357/05 (mg/L)	Classe do rio	Risco observado
$\leq 0,065$	II	Baixo
0,066 a 0,280	III	Médio
$\geq 0,281$	> III	Alto

Dessa forma, os riscos calculados por meio da aplicação das Tabelas 3.10 (modelo) e 3.11 (campo) para os dados obtidos na pesquisa relatada nessa Tese, serão comparados, estando a validação do modelo condicionada à obtenção de resultados semelhantes em ambos os casos, ou seja: “baixo x baixo”, “médio x médio” e alto x alto”.

No caso de haver discordâncias entre as classes de risco apuradas por meio da aplicação das Tabelas 3.10 e 3.11, o modelo não será validado nas condições de campo.

Adicionalmente, a validação do A.R.C.A. deverá considerar a comparação entre os parâmetros internos do modelo e as análises tendenciais dos achados laboratoriais de campo, ou seja, as correlações existentes entre a concentração de glifosato nas amostras analisadas e as variáveis ambientais, tais como as posições na vertente estudada, o teor de argila do ponto amostrado e o período de coleta das amostras.

Havendo correlações significativas entre as concentrações de glifosato encontradas nas amostras analisadas e as variáveis elencadas no modelo, haverá uma boa probabilidade de o A.R.C.A. estar conceitualmente correto.

Além disso, tais correlações, se existentes, explicariam e justificariam não apenas o risco global de contaminação da água pelo produto, mas também os processos de transporte e transformação do composto analisado, conforme predito nos parâmetros internos do modelo e narrado na revisão de literatura.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PRECIPITAÇÃO NO PERÍODO DE ESTUDO

Os dados diários referentes à precipitação ocorrida no período de estudo, bem como as datas de aplicação do glifosato e coleta de amostras estão listados no Gráfico 4.1.

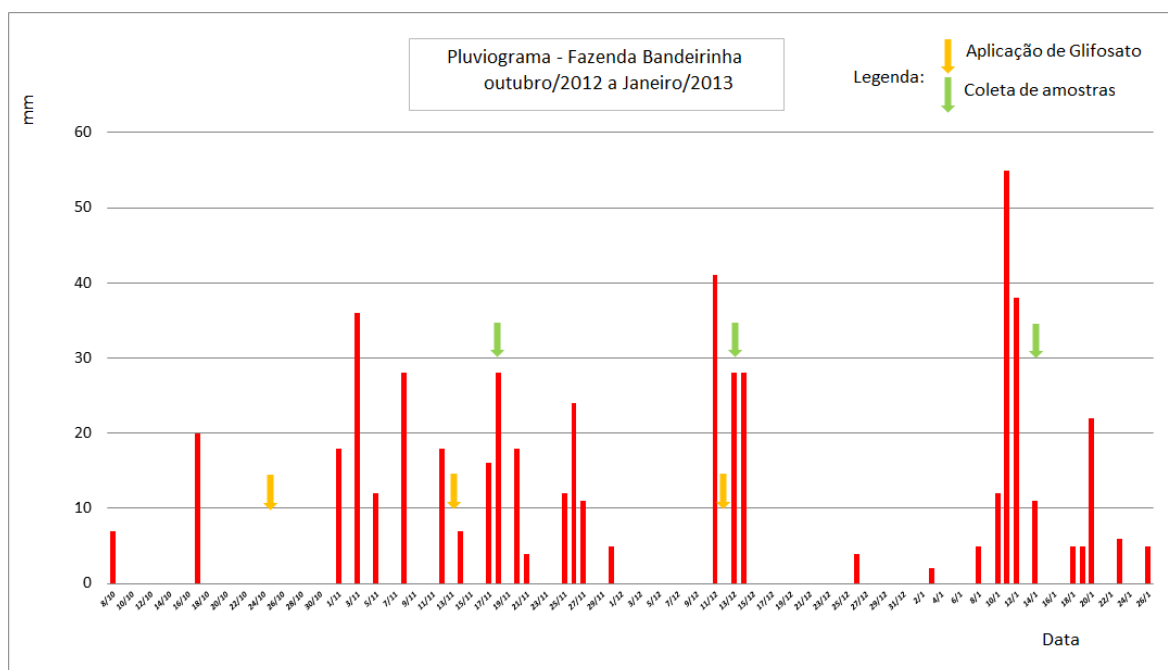


Gráfico 4.1 - Pluviograma da Fazenda Bandeirinha para o período de estudo (outubro/2012 a Janeiro/2013).

A precipitação acumulada no período amostrado foi de 531 mm. Se comparada à média histórica (de 30 anos) dos meses de outubro a janeiro, que é de 750 mm, as chuvas corresponderam a 70 % do esperado para o período.

Esses dados indicam que o período de safra 2012/2013 foi marcado por veranicos associados à alta variabilidade e espacialidade das chuvas. De acordo com o pluviograma apresentado no Gráfico 4.1, em apenas um evento chuvoso o volume diário precipitado superou os 50 mm. Por esse motivo, a capacidade de campo<sup>29</sup> da área amostrada não foi atingida durante o período de estudo.

<sup>29</sup> Corresponde à quantidade máxima de água que um solo pode reter em condições normais de campo, ou seja, corresponde à quantidade de água submetida a tensões as quais tornam o movimento descendente, por drenagem natural, suficientemente pequeno em relação aos movimentos de absorção de água pelo sistema radicular das plantas. Pode ser expressa na base de peso ou de volume. O termo capacidade de campo tem sido substituído por limite superior da água disponível. Fonte: EMBRAPA (2010).

## 4.2 ESCOAMENTO SUBSUPERFICIAL E MATERIAL PERCOLADO

Durante os eventos de precipitação ocorridos logo após as aplicações de glifosato, foram feitas várias tentativas de coleta de água proveniente do escoamento subsuperficial e do percolado, utilizando a bomba de vácuo e garrafas coletoras (Figuras 3.16 e 3.21). Entretanto, não se obteve sucesso em nenhuma das tentativas.

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, ilustram o processo de coleta de amostras.



Figura 4.1 - Tentativa de extração de material percolado na área de lavoura em nov/2012.



Figura 4.2 - Tentativa de extração de material percolado na área testemunha em dez/2012.



Figura 4.3 - Tentativa de extração de material percolado na área de lavoura em Jan/2013.

## 4.3 ESCOAMENTO SUPERFICIAL

Ao contrário da amostragem subsuperficial, a amostragem de água do escoamento superficial (Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7), foi bem sucedida, sendo possível realizar coletas de cerca de um litro de água em cada ponto amostrado para cada uma das campanhas de campo.

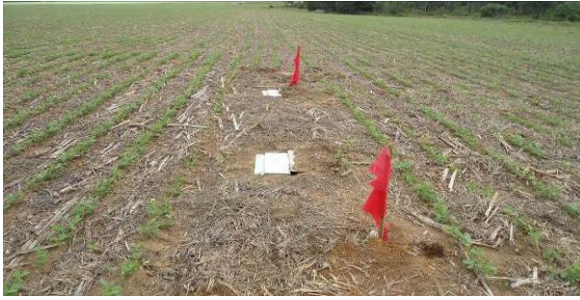


Figura 4.4 - Kits de amostragem do ponto P3, lavoura. Figura 4.5 - Coleta de amostra no ponto P2, lavoura.



Figura 4.6 - Coleta de amostra no ponto P1, lavoura. Figura 4.7 - Coleta de amostra no ponto PV, vereda.

#### 4.3.1 TURBIDEZ

Os resultados analíticos de turbidez do material amostrado nas garrafas de Gerlach foram tabulados, e, após, organizados e apresentados nas planilhas constantes do apêndice desta Tese. Após esse procedimento inicial, foi realizado Teste de Grubbs para detecção de *outliers*, uma vez que um dos pontos amostrados estava localizado sobre solo exposto, propiciando maior arraste de sedimentos. Nesse sentido, a amostra foi considerada um *outlier* e retirada da análise.

Os dados consistidos foram, então, submetidos ao Teste de Duncan (ao nível de 5% de probabilidade), para definir possíveis diferenças entre as médias de cada época/campanha de amostragem. O resultado é apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Médias de turbidez das campanhas de amostragens e respectiva classificação de Duncan (5%).

Época de amostragem	Turbidez (NTU)	Classe de Duncan
1ª Campanha	82,7	a
2ª Campanha	15,8	b
3ª Campanha	3,9	b

De acordo com o Teste de Duncan, as médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Portanto, apenas os resultados da primeira campanha

diferem dos demais. Para o caso estudado, os resultados de turbidez mostram uma maior concentração de sedimentos nos primeiros eventos chuvosos.

Possivelmente, isto ocorreu dado o efeito da remoção da cobertura vegetal existente na área de estudo (*Brachiaria decumbens*), Figura 3.15, decorrente da aplicação do glifosato na fase de pré-plantio da lavoura, que propiciou uma maior ação do impacto direto das gotas de chuva sobre o solo, deixando-o mais suscetível ao escoamento superficial e à desagregação de partículas, ocasionando maior transporte de sedimentos (TUCCI, 2004; ALBUQUERQUE et al., 2002; GAFUR et al., 2003; SANTOS et al., 2007), principalmente no início da estação chuvosa.

A redução nos achados de turbidez das amostras, referentes às duas últimas campanhas de amostragem, apontam para a existência de um processo gradativo de recuperação das funções hidrológicas da área plantada, em consequência do avanço do crescimento da lavoura, ocorrendo, paralelamente, uma reestruturação física do solo.

Dando continuidade ao trabalho de pesquisa, foi realizada outra análise estatística com os dados consistidos de Turbidez (Teste de Duncan, a 5% de probabilidade), desta vez, utilizando a média geral obtida em cada ponto amostrado, conforme se observa na Tabela 4.2 abaixo.

Tabela 4.2 - Médias de turbidez das amostras do escoamento superficial (NTU) nos três períodos de coleta, e a respectiva classe de Duncan, a 5% de probabilidade.

Ponto	Turbidez (NTU)		
	Média	Desvio-padrão	Classe de Duncan
P1	40,3	39,4	a
P2	33,3	31,0	a
P3	28,3	33,7	a
PV	12,7	13,2	a
PR	61,3	49,5	a

Como no teste de Duncan as médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, conclui-se, pelo conjunto de dados analisados, que a distância dos pontos de amostragem ao rio, para o caso estudado, não interferiu de maneira significativa na turbidez das amostras analisadas.

Entretanto, esperava-se um resultado distinto, ou seja, um acréscimo no valor de turbidez à medida que o ponto amostral se aproxima da calha do rio (TUCCI, 2004), devido ao aumento no volume do escoamento superficial em consequência do transporte de massa, da declividade e do comprimento da rampa.

Possíveis justificativas para os resultados do Teste de Duncan apresentado na tabela 4.2 seriam a pequena série de dados analisada e o alto coeficiente de variação e desvio-padrão encontrado no tratamento estatístico, devido à alta variabilidade espacial e temporal dos parâmetros de estudo.

Além disso, o comprimento de rampa da vertente estudada, de cerca de 1,5 km de extensão, associado a uma declividade relativamente baixa (4,6 %), pode ter favorecido a infiltração (FERREIRA, 2002) e, em consequência, diminuído o processo erosivo e o transporte de sedimentos.

A presença de matéria orgânica e cobertura vegetal dos pontos amostrados, decorrente do plantio da lavoura na área estudada, também pode ter contribuído para a redução do transporte de sedimentos ao longo da vertente (ZAK, 1994). Por outro lado, a localização do ponto de amostragem da lavoura P1, a cerca de 100 metros de uma rodovia, pode ser responsável por um maior aporte de sedimentos nas amostras provenientes desse ponto.

#### 4.3.2 GLIFOSATO

Os resultados das médias das concentrações de glifosato provenientes das amostras do escoamento superficial estão listados na Tabela 4.3, em função de sua posição na vertente e da época de amostragem. Uma das repetições do ponto P1 foi considerada *outlier* pelo Teste de Grubbs e excluída da análise.

Tabela 4.3 - Valores médios da concentração de glifosato por ponto e campanha de amostragem.

Ponto	Concentração de Glifosato (mg/L)			Média
	1ª campanha	2ª campanha	3ª campanha	
P1	1,40	0,01	0,13	0,51
P2	1,89	0,54	0,22	0,89
P3	3,60	0,05	0,13	1,26
PV	0,01	0,01	0,01	0,01
PR	0,03	0,01	0,01	0,02



A Tabela 4.4 abaixo apresenta as médias, os desvios-padrão e a classe de Duncan para as concentrações de glifosato em cada um dos pontos amostrados, considerando a média das três campanhas de amostragem.

Tabela 4.4 – Médias, desvios-padrão e classes de Duncan para concentração de glifosato nos distintos pontos de amostragem (média das três campanhas).

Ponto	Concentração de Glifosato (mg/L)		Duncan*
	Média	Desvio-padrão	
P1	0,51	0,63	a
P2	0,89	0,72	a
P3	1,26	1,65	a
PV	0,01	0,00	a
PR	0,02	0,01	a

\*ao nível de 5% de probabilidade.

Analisando-se os resultados dos testes estatísticos, verifica-se que não há diferença entre as médias em relação ao ponto amostrado. Possíveis explicações seriam a pequena série de dados analisada, associada ao desvio-padrão elevado.

Por outro lado, a teoria do escoamento Hewletiano ou de "Área Variável de Afluência – A.V.A." pode justificar os achados e corroborar a sinalização apontada pelo Teste de Duncan. Tais conceitos foram desenvolvidos a partir do estudo de hidrogramas de microbacias experimentais de regiões montanhosas, no início da década de 60, realizados por HEWLETT & HIBBERT (1967).

A teoria do A.V.A. demonstra que em microbacias revestidas de boa cobertura vegetal, o deflúvio não é produzido ao longo de toda a superfície estudada. Ao contrário, o deflúvio, nestas condições, está sob a influência de uma área de origem dinâmica, uma vez que sofre expansões e contrações, representando apenas uma fração da microbacia.

De acordo com HEWLETT & HIBBERT (1967), durante uma chuva, a área da microbacia que contribui para a formação inicial do deflúvio resume-se aos terrenos que margeiam a rede de drenagem, sendo que nas porções mais altas da encosta a água da chuva tende principalmente a infiltrar-se e escoar até o canal mais próximo através do processo de escoamento subsuperficial (LIMA, 1995).

Com o prolongamento da chuva, estas áreas de origem tendem a se expandir, não apenas em decorrência do aumento da drenagem, mas também devido ao fato de que áreas críticas da microbacia, tais como zonas saturadas ou úmidas e solo raso, participam ativamente da geração do escoamento direto.

Como os dados de maior concentração de glifosato da presente Tese estão relacionados ao ponto de lavoura mais próximo ao rio, e as características desse ponto se assemelham às condições apontadas por LIMA (1995), supõe-se ser o escoamento hewletiano o maior responsável pelos achados de movimentação do glifosato na área de estudo.

Em relação aos testes estatísticos dos períodos amostrados, a Tabela 4.5 apresenta as médias das concentrações de glifosato e as classes de Duncan para as diferentes campanhas de amostragem.

4.5 - Médias das concentrações de glifosato nas diferentes campanhas de amostragem na vertente.

Época de amostragem	[Gli] (mg/L)	Classe de Duncan*
1ª Campanha	2,29	a
2ª Campanha	0,20	b
3ª Campanha	0,16	b

\*ao nível de 5% de probabilidade.

De acordo com o Teste de Duncan, apenas o resultado da primeira campanha de amostragem foi estatisticamente superior aos demais. Para o caso estudado, os resultados mostram uma maior concentração de glifosato nos primeiros eventos chuvosos.

Provavelmente, isso ocorreu devido à existência de uma possível correlação entre as variáveis Turbidez e glifosato e também devido à meia vida curta desse composto na matriz água, reduzindo-se os valores dos achados de concentração do herbicida em função do tempo decorrido e do aumento do volume de chuvas.

#### 4.4 CORRELAÇÕES ENTRE AS VARIÁVEIS ESTUDADAS

Apesar dos testes estatísticos mostrarem não haver diferença entre as médias de tratamento da concentração de glifosato versus posição dos pontos de amostragem, a análise de correlação entre essas variáveis (Gráfico 4.2) aponta para uma forte correlação

negativa entre a distância do ponto amostrado em relação ao ribeirão e a concentração de glifosato nas amostras de água do escoamento superficial.

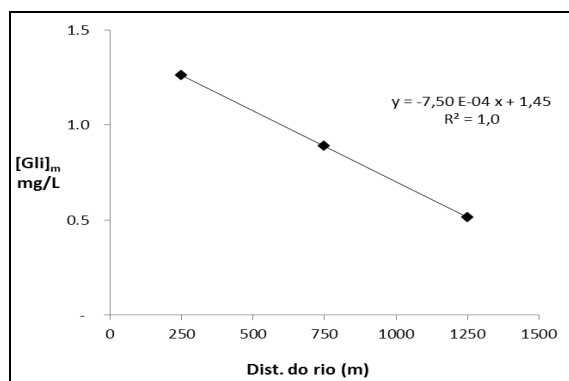


Gráfico 4.2 - Correlação entre a concentração de glifosato e posição dos pontos de amostragem.

Dessa forma, o Gráfico 4.2 aponta para uma tendência de que quanto mais próximo do curso d'água, maior a concentração de glifosato presente na água do escoamento superficial, embora discuta-se se essa correlação é devido à posição dos pontos de amostragem ou decorrente do mecanismo de escoamento Hewletiano.

Outro conjunto importante de dados são o teor de argila no solo do entorno dos pontos de amostragem. Observa-se uma forte correlação negativa entre os achados de concentração de glifosato e o percentual de argila do solo amostrado (Gráfico 4.3).

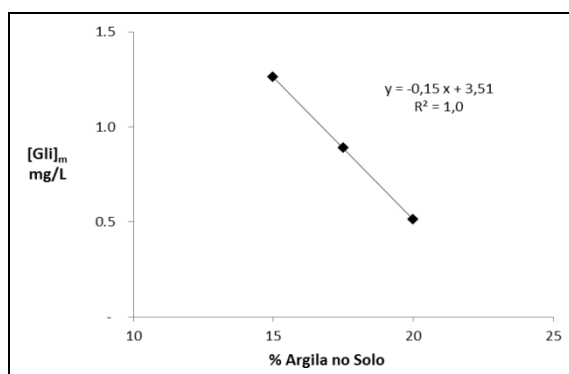


Gráfico 4.3 - Correlação entre concentração de Glifosato versus percentual de argila do solo.

A análise do Gráfico 4.3 aponta uma tendência de que quanto maior o percentual de argila no solo da área estudada, menor a concentração de glifosato nas amostras analisadas. Essa constatação se mostra coerente com os dados de literatura frente à correlação verificada entre as variáveis glifosato e Turbidez, demonstrando, mais uma vez,

que o glifosato é transportado, preferencialmente, adsorvido ao solo via escoamento superficial.

Quanto ao teor de matéria orgânica presente no solo, os resultados laboratoriais encontrados não são coerentes com os dados de literatura, sendo necessário mais estudo, em diferentes situações, para se confirmar a dinâmica de que quanto mais matéria orgânica menos glifosato na água, vez que o conjunto de dados amostrais analisado para essa variável é muito pequeno.

Por sua vez, o tempo decorrido pós-plantio e a precipitação acumulada apresentaram, também, correlação com a concentração de glifosato. Quanto maior o tempo decorrido após o plantio (Gráfico 4.4), menor a concentração de glifosato, dada a sua degradação. Contudo, é preciso ressaltar que em estudos de movimentação do glifosato, há que se determinar, também, as concentrações dos metabólitos resultantes do processo de degradação desse herbicida, sobretudo o AMPA<sup>30</sup>, que possui maior persistência no ambiente.

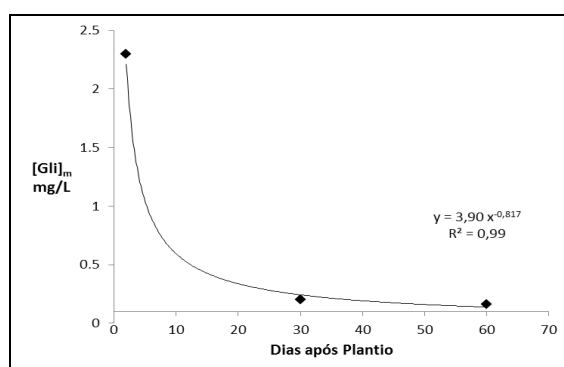


Gráfico 4.4 - Correlação glifosato versus dias decorridos após o plantio.

O Gráfico 4.4 aponta para uma meia-vida do glifosato em campo, na água do escoamento superficial, da ordem de 10 dias, valor muito próximo do informado pelo fabricante que é de 12 dias, não computadas nessa análise as concentrações de AMPA.

<sup>30</sup> De acordo com os resultados obtidos por APARICIO et al. (2013) para solos da Argentina, o percentual de AMPA frente aos achados de concentração de glifosato é bastante variável. A partir dos dados gerados nessa pesquisa, considerando os valores máximos obtidos para os dois produtos (1,5 mg/L [gli] e 2,25 mg/L [AMPA]), calcula-se que a concentração encontrada de AMPA foi 150% maior do que a do glifosato em condições de campo. Dessa forma, pode-se inferir a concentração de AMPA em função dos achados de glifosato. Uma estimativa segura seria à razão de 2:1 (2 mg de AMPA para cada 1 mg de glifosato).

Quanto às amostras de água do ribeirão, foi encontrado apenas um valor superior ao limite de quantificação do método, da ordem de 0,05 mg/L, valor, entretanto, menor que os limites permitidos pela resolução CONAMA 357/2005 para corpos d'água da CLASSE II, que é de 65 µg/L ou 0,065 mg/L. A amostra que apresentou resultado positivo foi colhida durante um evento chuvoso, sendo que o aporte de sedimentos nessa ocasião foi acentuado, apresentando uma Turbidez de 227 NTU.

#### 4.5 MOVIMENTAÇÃO DO GLIFOSATO NA ÁREA DE ESTUDO

De acordo com os dados obtidos na presente pesquisa, o percentual de exportação ou transporte do glifosato via escoamento superficial é muito baixo, da ordem de 0,007 % do total das concentrações aplicadas na área de Lavoura, amostragem P1, P2 e P3, conforme discriminado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Percentual de transporte dos resíduos de glifosato via escoamento superficial.

Posição	[Gli] <sub>méd</sub> (mg/L)	% da Calda	VMT Conama 357/05 (mg/L)
Solução	12.130,00	100,00	-
P1	0,513	0,0042	N.A.
P2	0,888	0,0073	N.A.
P3	1,263	0,0104	N.A.
PV	0,008	0,0001	N.A.
PR	<b>0,016</b>	0,0001	<b>0,065</b>

Os valores percentuais encontrados, apesar de estarem abaixo dos valores referidos no estudo desenvolvido por DE JONGE et al. (2000) envolvendo o transporte de glifosato em solos arenosos, estão compatíveis com esses últimos cujo percentual ficou na casa dos 0,04%.

Conforme relatado anteriormente, não foi possível avaliar o percentual lixiviado, vez que não se conseguiu coletar amostras de material percolado na área de estudo. Entretanto, pode ter ocorrido algum grau de transporte de glifosato por essa via, principalmente em etapas posteriores ao estudo de campo.

Baseado nesses dados é possível afirmar que a contaminação dos compartimentos ambientais localizados no entorno da área de lavoura estudada, sobretudo águas superficiais e subterrâneas, por resíduos de glifosato, é mínima e inferior ao determinado pela legislação brasileira, provavelmente devido ao fato do corpo hídrico estar protegido por uma faixa arbórea bem preservada de cerca de 200 m de largura.

#### 4.6 APLICAÇÃO DO MODELO A.R.CA.

Um dos objetivos específicos do presente trabalho é a avaliação da aplicabilidade e validação do modelo A.R.CA. na área de estudo. Para atingir tal objetivo, tomou-se como parâmetro de referência o glifosato, dado o baixo custo das análises laboratoriais, qualificação do laboratório contratado e a universalização do seu uso no meio rural brasileiro.

O risco de contaminação por pesticidas determinado pelo A.R.C.A., corresponde ao produto da vulnerabilidade do sítio versus o potencial de contaminação dos pesticidas utilizados. Aplicando-se as equações do modelo aos dados da pesquisa de campo, por meio do uso de planilha eletrônica, têm-se os seguintes resultados:

Tabela 4.7 - Aplicação dos parâmetros de vulnerabilidade do A.R.C.A. aos dados de pesquisa de campo.

Parâmetro	Descrição	Achados da pesquisa	Vulnerabilidade	Escore
C	Conteúdo de argila do solo	< 30%	Alta	3
L	Distância ao curso d'água	300 -1.000 m	Média	2
S	Sistema de manejo do solo	Plantio direto - PD	Baixa	1
Produto C.L.S				6

Adequando-se o resultado apurado na Tabela 4.7 à classificação proposta pelo modelo A.R.C.A., obtém-se a vulnerabilidade da área de estudo à contaminação, que, para o intervalo de 4 a 9, possui Nível Médio e Escore igual a 2.

Por sua vez, e de acordo com o A.R.C.A., o  $Pc_i$  do glifosato é igual a 0,37. Aplicando esse valor aos intervalos propostos pelo modelo, obtém-se a classificação do potencial de contaminação de pesticidas da área de estudo, que, para o intervalo de 0,00 a 0,83, possui Nível Baixo, com Escore igual a 1.

O risco de contaminação da água superficial por pesticidas, de acordo com o modelo A.R.C.A., então é  $V \times Pc_i = 2$ , o que corresponde a um baixo risco. Os resultados da aplicação do modelo podem ser observados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Risco de Contaminação da Água por pesticidas na área de estudo calculado pelo A.R.C.A.

Parâmetro	Valor observado no Pipiripau	Escore/Nível	Classificação de risco
Teor médio de argila	17,5	3	Alto
Distância média do rio	750	2	Médio
Manejo do solo	PD	1	Baixo
Vulnerabilidade	6	2	Média
P <sub>c</sub> para o glifosato	0,37	1	Baixo
Risco global	2	1	Baixo

Os dados calculados pelo A.R.C.A., tabela 4.8, para o risco de contaminação da água superficial nas adjacências da gleba de estudo coincidem com os resultados de campo, sobretudo com a análise de água do ribeirão Pipiripau, vez que as concentrações de glifosato encontradas nesse compartimento ambiental são pequenas, estando cerca de 5 vezes abaixo do Valor Máximo Tolerado pela resolução CONAMA 357/2005.

Outro dado que corrobora o resultado apresentado pelo modelo é que não se conseguiu obter exsudado de percolação nos pontos amostrados na pesquisa de campo. Tal fato indica que o processo de lixiviação de resíduos de glifosato no estudo em questão pode ser considerado mínimo. Dessa forma, entende-se que o risco de contaminação de águas subterrâneas na área de lavoura da gleba é semelhante ao risco de contaminação de águas superficiais, ou seja, também é baixo<sup>31</sup>.

#### 4.7 VALIDAÇÃO DO MODELO A.R.C.A.

De acordo com os passos e critérios para validação descritos na metodologia, quais sejam a comparação entre os dados de campo (Tabela 4.6) e os resultados do modelo (Tabela 4.8), e a análise das correlações entre as variáveis de campo e os parâmetros internos do modelo (Gráficos 4.2, 4.3 e 4.4), entende-se que o A.R.C.A. atendeu plenamente as expectativas, mesmo inferindo-se e acrescentando a concentração de AMPA à concentração de Glifosato.

Comparando-se o risco calculado pelo modelo para o sitio estudado (Tabela 4.8) e aquele obtido pelos achados de concentração de glifosato nas amostras de água do ribeirão

<sup>31</sup> Quanto maior o teor de argila da área, maior a superfície de adsorção para o glifosato e maior sua retenção no solo. Dada essa menor mobilidade, menor o risco de o ingrediente ativo vir a contaminar o lençol freático. Contudo, há possibilidade, embora baixa, de contaminação de águas superficiais via transporte de sedimentos.

(Ponto PR da Tabela 4.6), tendo como referência os padrões e as classes definidas na Resolução Conama 357/2005 (Tabela 3.11), ambos apresentaram resultado “baixo”, conforme se apreende da Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Comparação de resultados do risco de contaminação da água superficial em campo por glifosato versus informações e cálculos do modelo A.R.C.A.

VMP – Conama 357/05 (mg/L)	Classe do ribeirão	Risco observado	Risco calculado
≤ 0,065	II	0,016* – Baixo 0,048** – Baixo	1 - Baixo

\*Considerando apenas a concentração de glifosato. \*\*Considerando glifosato + AMPA.

Quanto às correlações encontradas entre as variáveis ambientais e os parâmetros internos do modelo, os resultados observados (Gráficos 4.2, 4.3 e 4.4), são coerentes com os parâmetros da vulnerabilidade do A.R.C.A., o mesmo ocorrendo com o potencial de contaminação do pesticida calculado pelo modelo.

Dessa forma, usando-se os critérios de validação estipulados na metodologia, entende-se que o modelo A.R.C.A. foi validado, tanto para o risco global de contaminação, quanto para os seus parâmetros internos, a saber: as posições dos pontos amostrados em relação ao rio, o teor de argila do ponto amostrado e o período de coleta das amostras (meia-vida do pesticida). Como foram observadas correlações significativas entre as concentrações de glifosato encontradas nas amostras analisadas e as variáveis do modelo, há uma boa probabilidade de o A.R.C.A. estar conceitualmente correto.



## 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O glifosato é um herbicida pós-emergente não seletivo de ampla utilização em várias culturas, irrigadas ou de sequeiro, desde a fase pré-plantio até a fase produtiva. É o herbicida mais utilizado no mundo, devido à adoção do seu uso no manejo das lavouras ter-se mostrado vantajoso em relação a vários métodos de controle de plantas daninhas, inclusive a capina manual.

Contudo, esse pesticida, dado a sua não seletividade, se utilizado de forma inadequada pode provocar fitotoxicidade. Além disso, apesar do baixo risco que o produto apresenta de contaminar e causar danos na biota, no ambiente e também em seres humanos, ele existe, não se podendo atribuir risco “zero” a nenhum tipo de agrotóxico.

A partir dos resultados da presente pesquisa, pode-se deduzir que a molécula do glifosato apresentou pequena mobilidade na água do escoamento superficial na área da lavoura estudada. O percentual médio de resíduo do produto analisado transportado via escoamento superficial, para o caso analisado, é da ordem de 0,007 % em relação à solução do herbicida aplicada no cultivo. O glifosato foi detectado na água do escoamento superficial e na água do ribeirão, mas não no perfil do solo. Contudo, a concentração de glifosato encontrada na água do ribeirão foi inferior ao Valor Máximo Permitido - VMP para Classe II, de acordo com a Resolução Conama 357/2005.

Apesar de não ter se encontrado diferenças significativas nas concentrações de glifosato ao longo da vertente estudada, de acordo com o Teste de Duncan, observaram-se tendências de aumento na concentração do ingrediente ativo à medida que a amostragem se aproximou do curso d'água. Entretanto, também de acordo com o Teste de Duncan, foram encontradas diferenças significativas nas concentrações de glifosato e turbidez nas diferentes campanhas de amostragem.

Analisando-se os dados apresentados na pesquisa, apreende-se que a mobilidade do glifosato na gleba de estudo está fortemente correlacionada à distância das culturas em relação ao ribeirão, sendo que, quanto mais próximo ao curso d'água e mais distante do divisor de águas, maior a concentração do herbicida nas águas provenientes do escoamento superficial, principalmente nos primeiros eventos chuvosos.

Outro achado importante da pesquisa é que o tipo e composição do solo do sítio estudado, que é franco arenoso, também teve forte influência sobre a movimentação do produto, vez que solos argilosos tendem a adsorver melhor a molécula de glifosato do que os arenosos. Por outro lado, foi observada uma tendência desse pesticida se movimentar via transporte de sedimentos, podendo vir a contaminar os corpos d'água em algum grau, mesmo que mínimo, via escoamento superficial.

Não foi possível coletar amostras de água do material lixiviado / percolado devido à ocorrência de veranico no período de estudo de campo, com baixa pluviosidade. Além disso, as técnicas adotadas, bomba de vácuo e garrafas coletoras, não se mostraram eficientes para a coleta de amostras na área de estudo, devido, provavelmente, à compactação e baixa umidade do solo. Contudo, tais técnicas podem ser viáveis em situações e solos onde se obtenha capacidade de campo plena.

Apesar da adoção do plantio direto na gleba de estudo ter reduzido de forma expressiva as perdas de solo pelos processos erosivos laminar e eólico, essa técnica tornou-se altamente dependente do uso de grandes cargas e concentrações do glifosato, e outros produtos pesticidas, colocando em risco a saúde humana e a qualidade ambiental.

Os resultados obtidos experimentalmente indicam que há possibilidade de exposição ambiental aguda ao glifosato em algum momento da aplicação, já que os valores encontrados nas amostras analisadas foram passíveis de detecção decorridos 30 dias da última aplicação do princípio ativo.

Uma preocupação adicional é a dispersão pelo ar do produto, que, após pulverizado, pode contaminar as áreas adjacentes, inclusive residências, caso a aplicação ocorra na presença de ventos de maior intensidade. Tal preocupação deriva do fato de que foi observado consumo elevado do glifosato na região de estudo, além de outros princípios ativos utilizados em complemento à pulverização, cuja interação pode acarretar efeitos sinérgicos desconhecidos sobre o ambiente e a saúde humana.

De outro lado, o objetivo maior do presente estudo está relacionado à avaliação dos impactos causados pelas tecnologias agrícolas ao ambiente, e a avaliação de metodologias e ferramentas que permitam determinar, de forma realista e exequível, a condição de risco ambiental a que áreas agriculturáveis estão expostas.

A metodologia ou ferramenta a ser adotada deve considerar a importância do tratamento e transmissão da informação e dos resultados obtidos a diferentes públicos, em boa medida, leigos. Portanto, um dos desafios de se escolher um bom indicador ou método de análise de contaminação ou remediação ambiental, é tornar os dados científicos mais facilmente utilizáveis por técnicos, gestores, cientistas, políticos, cooperativas, produtores rurais e pelo público em geral.

A partir dessas considerações, entende-se que a detecção do glifosato no escoamento superficial, e em uma das amostras de água do ribeirão, define esse pesticida como um bom indicador de risco de contaminação ambiental. Isto porque, ao adotar o glifosato como variável na pesquisa de campo, foi possível calcular e manejar o risco de contaminação da água por pesticidas com um modelo que integra indicadores de fácil obtenção, como o A.R.C.A., que poderia ser utilizado com bom proveito no planejamento e gestão do uso sustentável dos recursos hídricos.

Para o caso estudado neste trabalho, os fatores utilizados para cálculo do risco de contaminação ambiental por pesticidas definidos no modelo A.R.C.A., como a distância do corpo hídrico, conteúdo de argila e tipo de manejo do solo influenciaram diretamente nos achados de concentração de glifosato na área de estudo, o que valida, portanto, o modelo, vez que a literatura citada no presente trabalho referencia a obtenção da validação por meio da análise da correlação, grau de relação ou concordância entre dois ou mais parâmetros do modelo avaliado com o sistema real.

Os achados laboratoriais do estudo de campo confirmam que o modelo conceitual do A.R.C.A. foi construído com precisão, empregando uma bateria de indicadores, abrangendo distintos parâmetros e níveis de organização tanto biológica quanto ambiental, possibilitando o conhecimento sobre a que nível o poluente interage com o ambiente, e a que nível este é mais suscetível à ação daquele.

Uma vantagem adicional da adoção de modelos como o A.R.C.A. é que ele pode ser aplicado em quaisquer bacias ou ecossistemas aquáticos de rios, que incluem de pequenos a grandes rios, lagos e reservatórios, independentemente da variação no regime de vazão, geomorfologia do canal entre outras características do habitat.

A adoção de medidas, modelos e indicadores que reduzam riscos é condição fundamental para uma produção sustentável de alimentos. Sendo assim, o A.R.C.A. pode contribuir decisivamente para a minimização dos riscos potenciais do uso de pesticidas na bacia de estudo e em outras regiões que apresentem similaridades.

Finalmente, ante os resultados obtidos entende-se que as hipóteses dessa tese foram confirmadas e os objetivos propostos atingidos. Dessa forma, recomenda-se:

i. a realização de monitoramento ambiental periódico, inclusive nos tributários do Pipiripau, manancial utilizado para abastecimento público, por parte da CAESB, ADASA e SEMARH, de forma a acompanhar o destino dos resíduos dos pesticidas nos meios abióticos e bióticos da bacia, devido ao elevado e crescente uso desses produtos nas lavouras da região.

ii. que as instituições citadas no item “i”, em parceria com a EMBRAPA e a EMATER, realizem campanhas de conscientização junto aos produtores rurais dos riscos advindos do uso excessivo e inadequado de defensivos agrícolas.

iii. mais estudos devem ser feitos pela CAESB a fim de se avaliar os níveis de glifosato e, principalmente, do metabólito AMPA, na matriz água superficial, incluindo o geoprocessamento das áreas de proteção de mananciais e a adoção de um plano estratégico de amostragem que considere os fatores determinantes das concentrações daquelas substâncias nesta matriz.

iv. ampliar o escopo de análises laboratoriais de pesticidas para outras matrizes, como o ar, biota e sedimentos, a cargo dos órgãos ambientais, para se detectar possíveis efeitos cumulativos sobre a saúde das populações biológicas estabelecidas em áreas de agricultura intensiva ou semi-intensiva.

v. que a ANA, e demais parceiros, adotem, no âmbito do Programa Produtor de Água, o abatimento do risco  $A_r$  calculado pelo modelo A.R.C.A., como um indicador de serviço ambiental gerado pelo produtor rural, no que diz respeito ao abatimento da contaminação da água por pesticidas, em programas de compensação por serviços ambientais.

vi. Por último, também no âmbito do Programa Produtor de Água, sugere-se incentivar a retomada da prática de terraceamento e das curvas de nível associadas ao plantio direto, vez que, com a adoção desse método de manejo do solo, tais práticas foram abandonadas, o que tem resultado em maior escoamento superficial e maior risco de contaminação dos corpos d'água.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIOLO, MARCOS VINICIUS et al. Calibração do modelo SWAT para a produção e transporte de sedimentos. **VI Simpósio Bras. Pequenas e Médias Centrais Hidrelétricas**. Belo Horizonte–MG. CBDB, Rio de Janeiro. T24-A03. (English abstract), 2008.

ALBUQUERQUE, A. W. et al. Manejo da cobertura do solo e de práticas conservacionistas nas perdas de solo e água em Sumé, PB. **Rev. Bras. de Eng. Agrícola e Ambiental**, v. 6, n. 1, p. 136-141, 2002.

ALMEIDA, ANDRÉ. **Glifosato**. Faculdade de Farmácia da Univers. do Porto – PT, 2007.

AL-RAJAB, AJ; SCHIAVON M. Degradação de 14C-glifosato e ácido aminometilfosfônico (AMPA) em três solos agrícolas. **J. Environ Sei**, 22 (9): pag.1374 - 1380. China, 2010.

AMARAL, EROS IZIDORO. Avaliação da exposição ambiental ao glifosato na área agrícola da Serrinha do Mendanha. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação (Mestrado) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca.

AMARANTE JUNIOR, O. P. et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

AMARO, PEDRO. As características toxicológicas dos pesticidas. **Projecto Agro 12**, Série Divulgação Agro 12: 1/06, DRARO - EAN - ISA, Lisboa-Portugal, 2005.

ANDRADE, C.L.T., ALVARENGA, R.C., ALBUQUERQUE, P.E.P., COELHO, A.M., TEIXEIRA, E.G. Dinâmica de água e soluto em um Latossolo cultivado com milho irrigado: 1 – Percolação e produtividade da água. In: **CONGRESSO NACIONAL DE IRRIGAÇÃO E DRENAGEM**. Resumos expandidos. Porto Alegre, 2004.

ANDRÉA, M. M.; PAPINI, S.; PERES, T. B.; BAZARIN, S.; SAVOY, V. L. T.; MATALLO, M. B. Glyphosate: influência na biota do solo e ação de minhocas sobre sua dissipação em terra agrícola. **Planta Daninha**, Viçosa, v.22, n.1, p.95-100, 2004.

ANDRÉA, M.M.; PERES, T.B.; LUCHINI, L.C.; MARCONDES, M.A.; PETTINELLI JR., A.; NAKAGAWA, L.E. Impact of long term applications of cotton pesticides on soil biological properties, dissipation of [14C]-methyl parathion and persistence of multi-pesticide residues. **IAEA – TECDOC - 1248**. Austria: International Atomic Energy Agency, p.15-36. 2002.

ANDRÉA, M.M. & PETTINELLI JR., A. Efeito de aplicações de pesticidas sobre a biomassa e a respiração de microrganismos de solos. **Arquivos do Instituto Biológico**, v.67, n.2, p.223-228, 2000.

ANVISA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos**. Relatório de atividade 2010. Brasília, 2011.

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

ARNOLD, JEFFREY G. et al. Large area hydrologic modeling and assessment part I: Model development 1. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 34, n. 1, p. 73-89, 1998.

ARNOLD, J. G. & FOHRER, N. SWAT2000: current capabilities and research opportunities in applied watershed modelling. **Hydrological processes**, v. 19, n. 3, p. 563-572, 2005.

BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N. **Fenômenos de Transporte**. Rio de Janeiro, LTC, 2004.

BORGES FILHO, EPAMINONDAS LUIZ. **Da redução de insumos agrícolas à agroecologia: a trajetória das pesquisas com práticas agrícolas mais ecológicas na EMBRAPA**. UNICAMP, Campinas, SP: 2005.

BRAGA, B. Integrated water quality management in Brazil. In: BISWAS, A.; TORTAJADA, C.; BRAGA, B.; RODRIGUEZ, J.. (Org.). Water quality management in the Americas. **Hetherlands: Springer**, v. 1, p. 79-94. 2005.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo : Prentice Hall, 2002.

BRASIL, AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil – Informe 2012**. Brasília: ANA, 2012.

BRASIL, AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. **Programa Produtor de Água: Diagnóstico Socioambiental da bacia hidrográfica do ribeirão Pípiripau – DF**. Brasília: ANA, 2010.

BRASIL, INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA. **GEO BRASIL 2002: Perspectivas do Meio Ambiente no Brasil**. Edições IBAMA, Brasília-DF, 2002.

BRASIL, USINA HIDRELÉTRICA DE ITAIPU. **Itaipu esclarece sobre mortandade de peixes**. Nota de esclarecimento disponibilizada no sitio eletrônico: <http://www.h2foz.com.br/noticia/itaipu-esclarece-sobre-mortandade-de-peixes>, publicada em 19/10/2006. Consulta realizada em 31/03/2011.

BRASIL. **Lei Nº 9.433, de 08 de janeiro de 1997**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 08 Jan. 1997.

BRIGHENTI, A.M.I; CASTRO, C.I; MENEZES, C.C.II; OLIVEIRA, F.A.I; FERNANDES, P.B. Aplicação simultânea de dessecantes e boro no manejo de plantas daninhas e na nutrição mineral das culturas de soja e girassol. **Planta Daninha**, vol. 24, nº 4, Viçosa – MG, Oct./Dec. 2006.

BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL - BCPC. **The Pesticide Manual: Incorporating the Agrochemicals Handbook**; 10 ed., Surrey: Tomlin, 1994.

BRITO, NATILENE MESQUITA; JÚNIOR, OZELITO POSSIDÔNIO DE AMARANTE; RIBEIRO; MARIA LÚCIA; SANTOS, TERESA CRISTINA RODRIGUES DOS. Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão. **Revista Química Nova**, Vol. 25, nº 3, São Paulo – SP, maio, 2002.

CABIDO, CARLOS; SAURA, CARMEN MARTÍNEZ; GARIN-BARRIO, ION. **Vulnerabilidad de los anuros vascos al glifosato: diversidad y crisis en los efectos**. In IV Congreso de Biodiversidad, Bilbao - Espanha, 6 a 8 de fevereiro de 2013.

CAESB. **Plano de proteção ambiental da bacia hidrográfica do Ribeirão Pipiripau – DF**. Brasília: CAESB/EMATER-DF, 2001.

CALEGARI, A.; FERRO, M.; GRZESIUK, F.; JACINTO JR., L. **Plantio direto e rotação de culturas. Experiência em Latossolo Roxo**. IAPAR/COCAMAR/ZENECA, Fazenda Sto. Antonio, Floresta (PR), (Relatório mimeografado), 1992.

CAMEIRA, M.R.; NEVES, R.; LEITÃO, P.; FERNANDO, R.M.; LEITÃO P.C. Modelação da infiltração e distribuição de água num Fluvissole. **Revista das Ciências Agrárias**, 3: 240-255, 2002.

CARRASCO, ANDRÉS E. et al. **Glyphosate-Based Herbicides Produce Teratogenic Effects on Vertebrates by Impairing Retinoic Acid Signaling**. Chem. Res. Toxicol., 23 (10), pp 1586–1595. 2010.

CARTER, A. How pesticides get into water and proposed reduction measures. **Pesticide Outlook**, Cambridge, v. 11, n. 4, p. 149-156, 2000.

CHAVES, H. M. L.; ALIPAZ, S. An integrated indicator based on basin hydrology, environment, life, and policy: the watershed sustainability index. **Water Resources Management**, Dordrecht, v. 21, n. 5, p. 883-895, 2007.

CHAVES, HENRIQUE MARINHO L. **Indicador de Avaliação e Manejo do Risco de Contaminação da Água por Pesticidas**. In: José Mario Lobo Ferreira et al. (Org.). Indicadores de Sustentabilidade em Sistemas de Produção Agrícola. 1ª ed. Belo Horizonte: Epamig, v. 01, p. 203-230, 2010.

CHAVES, HENRIQUE MARINHO LEITE; BRAGA, BENEDITO; DOMINGUES, ANTÔNIO FÉLIX; SANTOS, DEVANIR GARCIA DOS. Quantificação dos Benefícios Ambientais e Compensações Financeiras do “Programa do Produtor de Água”. **RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Volume 9 n.3, pp 05-14, Jul/Set 2004.

CHAVES, HENRIQUE MARINHO LEITE; PIAU, LEONARDO PERES. Efeito da variabilidade da precipitação pluvial e do uso e manejo do solo sobre o escoamento superficial e o aporte de sedimento de uma bacia hidrográfica do Distrito Federal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 333-343, 2008.



CHRISTIE, I.; ROLFE, H.; LEGARD, R. **Cleaner production in industry, integrating business goals and environmental management**. Executive summary. 1st ed. Policy studies institute, London, 1995.

CISBRAFO. **Monografia do Cisbrafol Silicon**. Site Eletrônico: <http://www.cisbrafol.com.br>. Consulta em 14/05/2013.

CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Radioatividade**. Brasília-DF, 2013. <http://www.cnen.gov.br>. Consulta em 05/05/2013.

CONCEIÇÃO, MARIA HOSANA: **Resíduos de Pesticidas em Tomates: Metodologia Analítica e Avaliação da Exposição Humana**. Tese de Mestrado, ORIENTADORA: Profa. Dra. Eloísa Dutra Caldas - FS/UnB, 2004.

CORPEN, - COMITÉ D'ORIENTATION POUR DES PRATIQUES AGRICOLES RESPECTUEUSES DE L'ENVIRONNEMENT. **Diagnostic de la pollution des eaux par les produits phytosanitaires. Bases pour l'établissement de cahiers des charges des diagnostics des basins**. Paris, 1999.

CORREIA, FABIO VERÍSSIMO; LANGENBACH, TOMAZ; CAMPOS, Tácio Mauro. Evaluation of atrazine transport in soils under different agricultural managements. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 2, p. 525-534, 2010.

COUPLAND, D.; PEABODY, D. V. Absorption, translocation, and exudation of Glyphosate, Fosamine and Amitrole in Field Horsetail (*Equisetum arvense*). **Weed Sci.**, Champaign, v. 29, pp. 556-60, 1981.

COUTO, PAULA R. L.; MALTA, SANDRA M. C. Um Estudo sobre a Influência do Acoplamento Físico-Biológico nos Processos de Remediação em Zonas Saturadas. **In XIV Congresso Nacional de Águas Subterrâneas**, São Paulo, 2006.

COX, C. Glyphosate. Part 2 – human exposure and ecological effects. **Journal of Pesticide Reforme**, v.15, p.14-20, 1995.

COX, L. et al. Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Water Research*, New York, v. 31, n. 6, 1309-1316, 1997.

CSANADY, G.T. **Turbulent Diffusion in the Environment**. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1973.

DALLEGRAVE, ELIANE; MANTESE, FABIANA DI GIORGIO; COELHO, RICARDO SOARES; PEREIRA, JANAÍNA DRAWANZ; DALSENTER, PAULO ROBERTO. The teratogenic potential of the herbicide glyphosate-Roundup(R) in Wistar rats. **Toxicology Letters**, Vol. 142, nº 1, pp. 45-52(8). 30 April 2003.

DE CARVALHO DORES, ELIANA FREIRE GASPAR; 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. **Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

DE JONGE, H.; DE JONGE, L. W.; JACOBSEN, O. H.; Pest Manage. **Science** n° 56, página 909, 2000.

DEUBER, R. **Ciência das plantas daninhas: fundamentos**. Jaboticabal, FUNEP, 1992. v. 1, 431p.

DIAS, JANAÍNA RIOS. Aplicação do modelo hidrológico AGNPS2001 utilizando dados observados na bacia do Arroio Vacacaí-Mirim. Santa Maria, RS, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)–Universidade Federal de Santa Maria.

DICK, R.E.; QUINN, J.P. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation. **APPL Microbiology Biotechnology**. 1995 Jul;43(3):545-50.

DOMENICO, P. A. & SCHWARTZ, F. W. **Physical and chemical hydrogeology**. J. Wiley: New York, 1990.

DOMINGOS, JOCIVAL LUIZ. Estimativa de perda de solo por erosão hídrica em uma bacia hidrográfica. Vitória - ES, 2006. Tese de (Doutorado em Geografia) - Universidade Federal do Espírito Santo.

EDWARDS, WM; TRIPLETT JR, GB; KRAMER, RM. A watershed study of glyphosate transport in runoff. **Journal of Environmental Quality** 9(4): 661-665, 1980.

EJIOGU, LEM O. Five principles for the formal validation of models of software metrics. **ACM SIGPLAN Notices**, vol 28, N° 8, 1993.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema de Produção, 1: Cultivo do Milho**. ISSN 1679-012X Versão Eletrônica - 6ª edição, Set./2010.

ENDRES, PAULA F. et al. Quantificação das classes de erosão por tipo de uso do solo no município de Franca-SP. **Engenharia Agrícola**, v. 26, n. 1, p. 200-207, 2006.

ENFIELD, C. G.; YATES, S. R. Organic chemical transport to groundwater. In: CHENG, H. (Ed.). Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling. Madison: **Soil Science Society of America**, 1990. p. 271-302. (Book series publication; 2)

FALCONER, K. Pesticide environmental indicators and environmental policy. **Journal of Environmental Management**, London, v. 65, n. 3, p. 285-300, jul. 2002.

FAVERO, J. L.; MUNIZ, A. R.; SANTOS, R. P. B. Análise teórico-experimental da dispersão de poluentes líquidos em solos. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 12, p. 410-416, 2007.

FERREIRA, BRUNO. Uma técnica para validação de processos de desenvolvimento de software. MG, 2008. Dissertação de Mestrado - CEFET.

FERREIRA, LUCIA et al. Tipos de dispersantes, forma de agitação e suas relações com a erodibilidade de solos com altos teores de óxidos de ferro. **Ci. Agrotec**, v. 26, p. 342-353, 2002.

FINIZIO, A. & VILLA, S. Environmental risk assessment for pesticides: a tool for decision making. **Environmental Impact Assessment Review**, New York, v. 22, n. 3, p. 235-248, may. 2002.

FINIZIO, A.; CALLIERA, M.; VIGHI, M. Rating systems for pesticide risk classification on different ecosystems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 49, n. 3, p. 262-274, jul. 2001.

FONTAINE, D. D. et al. The role of sensitivity analysis in groundwater risk modeling for pesticides. **Weed Technology**, p. 716-724, 1992.

FORTUNA, ARMANDO DE OLIVEIRA. **Técnicas computacionais para dinâmica dos fluidos: conceitos básicos e aplicações**. São Paulo, EdUSP, 2000.

FRANZ J.E.; MAO M.K.; SIKORSKI J. A. Glyphosate: a unique global herbicide. ACS Monograph 189, **American Chemical Society**, Washington - DC, pp 163–175, 1997.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. New York: Prentice-Hall, 604 p, 1979.

FURTADO, RICARDO DOURADO. Tratamento de efluentes gerados pela lavagem de aeronaves agrícolas e pelo descarte das aplicações aéreas de agrotóxicos. Porto Alegre, 2012. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – IPH / Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GAFUR, A.; JENSEN, J. R.; BORGGAARD, O. K.; PETERSEN, L. Runoff and losses of soil and nutrients from small watersheds under shifting cultivation (Jhum) in the Chittagong Hill Tracts of Bangladesh. **Journal of Hydrology**, v. 274, p. 30-46, 2003.

GALLI, A. J. B.; MONTEZUMA, M. C. **Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura**. São Paulo: Monsanto do Brasil, 2005.

GEBHARDT, M. R. et al. Conservation tillage. **Science**, Washington, v. 230, n. 4726, p. 625-630, nov. 1985.

GRISÓLIA, CÉSAR KOPPE. **Agrotóxicos, mutações, câncer & reprodução**. Brasília: Ed. Universidade de Brasília, 2005.

GYÓRFI, L.; KÁRPÁTI, Z.; CSANÁDY, M. Monitoring system of pollutants in Hungary. In: **Conference on Pesticide Residue in Water**, IV 129. 1998.

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

HALL, J. K.; MUMMA, R.O.; WATTS, D.W. Leaching and runoff losses of herbicides in a tilled and untilled field. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 37, n. 4, p. 303-31, nov. 1991.

HARR, M. E. **Reliability-based design in civil engineering**. New York: McGraw-Hill, 290p.1987.

HERMOSIN, M. C. & CORNEJO, J. Assessing factors related to pesticide adsorption in soils. **Toxicological and Environmental Chemistry**, New York, v. 25, p. 45-55, 1989.

HEWLETT, J.D. & HIBBERT, A.E. Factors affecting the response of small watersheds to precipitation in humid areas. **International Symposium on Forest Hydrology**. Pergamon Press: 275-290, 1967.

HOLLAND, J. M. The environmental consequences of adopting conservation tillage in Europe: reviewing the evidence. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, New York, v. 103, n. 1, p. 1-25, jun. 2004.

HORNSBY, A. G.; WAUCHOPE, R. D.; HERNER, A. E. **Pesticide properties in the environment**. New York: Springer, 227 p. 1996.

INPE – CPTEC. **Verificação e Validação de Sistemas Intensivos em Software**. Disponível em <http://www.inpe.br>. Consulta dia 14/05/2013.

ISAAA, INTERNATIONAL SERVICE FOR THE ACQUISITION OF AGRI-BIOTECH APPLICATIONS. **Status Global das Cultivares Transgênicas Comercializadas: 2013**. ISAAA, New York, EUA, 2013.

ISENSEE, A. R. Movement of herbicides in terrestrial and aquatic environments. In: Pimentel, D. **CRC Handbook of pest management in agriculture**, v. 1, 2. ed., Boca Raton: CRC Press, 1991, p. 651-659.

INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. Rio de Janeiro, LTC Editora, 2003.

ISEL / ADEEC. **Modelos e Simulação em Sistemas de Telecomunicações**. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Disponível em: <http://www.deetc.isel.ipl.pt>, consulta em 13/08/ 2013.

IUPAC. **Pesticide properties database**. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>. Consulta em 18/03/2013.

JAYACHANDRAN, K.; STEINHEIMER, T.R.; SOMASUNDARAM, L.; MOORMAN, T.B.;KANWAR, R.S.; COATS, J.R. Occurrence of atrazine and degradetes as contaminants of subsurface drainage and shallow ground water. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.23, p.311-319, 1994.

KELMAN, JERSON. Garantia de água no semi-árido nordestino. **Revista Plenarium**, v. 1, p. 3, 2006.

KIPERSTOK, ASHER. **Tecnologias Limpas e Minimização de Resíduos**. Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria, UFBA - Escola Politécnica, TECLIM, 2000.

KOOKANA, R.S.; CORRELL, R. L.; MILLER, R. B. Pesticide impact rating index: a pesticide risk indicator for water quality. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 5, p. 45-65, 2005.

LANDRY, D.; DOUSSET, S.; FOURNIER, J-C.; ANDREUX, F. **Environmental Pollution** n° 138, página 191, 2005.

LAPIDUS, L. & AMUNDSON, N.R. Mathematics of adsorption in beds: The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. **J. Phys. Chem.**, 56:984-988, 1952.

LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. In: **WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO**, 1996, Campinas. Anais... Jaguariúna, SP: Embrapa-CNPMA, p. 81-115. 1996.

LAVORENTI, A. Comportamento dos Herbicidas no Solo. In: **ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**, 1999, Santa Maria. Anais... Santa Maria, RS: Universidade Federal de Santa Maria, p. 21-34. 1999.

LEITÃO, R. NEVES, P. CHAMBEL; LEITÃO, P.C. Modelação numérica da circulação da água no solo: O modelo MOHID. **Pedologia**, Oeiras 28: 46-55. 2000.

LEMOS, ÂNGELA DENISE DA CUNHA. A produção mais limpa como geradora de inovação e competitividade: o caso da fazenda cerro do tigre. Porto Alegre, RS, 1998. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Administração - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

LEMOS, R.C; SANTOS, R.D. **Manual de descrição e coleta de solos no campo**. 2. ed. Campinas, SBCS/EMBRAPA – SNCLS, 1984. 46p.

LEVITAN, L. How to and why: assessing the envirosocial impacts of pesticides. **Crop Protection**, v.19, p.629-636. 2000.

LIBOS, M. I. P. C.; ROTUNNO FILHO, OTTO CORRÊA; ZEILHOFER, PETER. Modelagem da poluição não pontual na bacia do rio Cuiabá baseada em Geoprocessamento. **RBRH**, v. 8 n° 4, 115-135, out/dez 2003.

LIMA, W.P. Função hidrológica da mata ciliar. **Simpósio sobre Mata Ciliar**. Fundação Cargill: 25-42, 1989.

LIMA, J.E.F.W.; SANTOS, P.M.C.; CHAVES, A.G.M. & SCILEWSKI, L.R. **Diagnóstico do fluxo de sedimentos em suspensão na bacia do rio São Francisco**. Brasília, ANEEL/ANA/Embrapa, 2001.

LUNA, L.A.V.; CARRASCHI, S.P.; CUBO, P.; NADER-NETO, A.; SCHIAVETTI, B.L.; PANCELLI, M. L.; GIRIO, A.C.F.; CRUZ, C.; PITELLI, R. A. Efeitos da aplicação de

glifosato para o controle de macrófitas sobre a Qualidade da água e a comunidade perifítica em condições de mesocosmos. **XXVII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas**. Ribeirão Preto – SP, 19 a 23 de julho de 2010.

MATTOS, L.M.; SILVA, E. F. da. Influência das propriedades de solos e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. Pesticidas: **R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 9, p.103-124, jan./dez. 1999.

MATTOS, M.L.T.; PERALBA, M.C.R.; DIAS, S.L.P.; PRATA, F.; OLIVEIRA, E.C. Monitoramento ambiental do glifosato e de seu metabólito (ácido aminometilfosfônico) em águas de lavouras de arroz irrigado. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.12, p.145-154, 2002.

MAUND, S. J.; SHERRATT, T. N.; STICKLAND, T.; BIGGS, J.; WILLIAMS, P; SHILLABEER, N.; JEPSOM, P. C. Ecological considerations in pesticides risk assesment for aquatic ecosytems. **Pesticide Science**, v.49, n.2, p-185-190,1997.

MELGAREJO, LEONARDO. Soja transgênica Intacta RR2 Pro. A ampliação dos transgênicos no Brasil. Entrevista para a **Revista Humanitas**, UNISINOS, em 25 de setembro de 2012. Disponível em <http://www.ihu.unisinos.br>, consulta realizada em 15/02/2014.

MILHOME, MARIA APARECIDA LIBERATO; SOUSA, DANIELE DE OLIVEIRA BEZERRA DE; LIMA, FRANCISCO DE ASSIS FERREIRA; NASCIMENTO, RONALDO FERREIRA DO. Assessment of surface and groundwater potential contamination by agricultural pesticides applied in the region of Baixo Jaguaribe, CE, Brazil. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.14 n.3, 363-372, jul/set 2009.

MONSANTO DO BRASIL. **Herbicida Roundup: manual técnico**. São Paulo, 1980.

MONSANTO DO BRASIL. **Glifosato**. São Paulo, 2013. Consulta feita em 15/10/2013 no <http://www.monsanto.com.br/produtos/herbicidas/glifosato>

MONTAÑES, J., F., C.; VAN HATTUM, B. Bioconcentration of chlorpyrifos by freshwater isopod *Asellus aquaticus* (L) in outdoor experimental ditches. **Environmental Pollution**, v.88, p.137-146, 1995.

MONTGOMERY, J.H. **Agrochemicals Desk Reference**. Second Edition. Lewis Publishers, Boca Raton – FL, U.S.A, 1997.

MORAES, P.V.D.; ROSSI, P. Comportamento ambiental do glifosato. **Scientia Agraria Paranaensis**, Volume 9, número 3, p 22-35, 2010.

MORGAN, R.P.C. **Soil Erosion**. Longman, Londres, 1979.

NASCIMENTO, M.A.L. S. do. Bacia do rio João Leite: influência das condições ambientais naturais e antrópicas na perda de terra por erosão laminar. Rio Claro, 1998. Tese de Doutorado - UNESP.

NASH, R. G. Synergistic phytotoxicities of herbicide-insecticide combination in soil. **Weed Sci.**, v. 16, p. 74-77, 1968.

NETO, DANIEL MACEDO. Avaliação do transporte de herbicida utilizando lisímetro e Consulta a sistema especialista curitiba. Curitiba, 2011. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná.

NETO, SIDNEY de AQUINO. Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos. Ribeirão Preto - SP, 2009. Dissertação de Mestrado – USP.

OCDE - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Hazard Assessment Project, STEP System Group: Final report.** Stockholm, 1982.

OCDE. **Indicateurs environnementaux pour l'agriculture – méthodes et résultats.** Agriculture et Alimentation, Editions de l'OCDE, v.3, 439 p. 2001.

OLIVEIRA JR, R. S. Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, desorção e potencial de lixiviação de herbicidas. Viçosa, 1998. Tese de Doutorado (em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa.

OLIVEIRA JR, R.S. Conceitos importantes no estudo do comportamento dos herbicidas no solo. Boletim informativo, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol 27, n.2, p.9-12. 2002.

OLIVEIRA, JOSÉ MANUEL AVELAR DUARTE SILVA de. Contribuições geotécnicas para o estudo do problema da erosão. Lisboa – Portugal, 2006. Dissertação de Mestrado em Georrecursos - Universidade Técnica de Lisboa.

PARAÍBA, LOURIVAL COSTA; LUIZ, ALFREDO JOSÉ BARRETO; PÉREZ; DANIEL VIDAL. **Estimativa da Superfície Específica de Solos e do Coeficiente de Sorção de Pesticidas.** EMBRAPA. Jaguariúna, SP. 2005.

PASSARELLA, G. et al. A probabilistic methodology to assess the risk of groundwater quality degradation. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 79, n. 1, p. 57-74, 2002.

PEREIRA, R. S. Poluição Hídrica: Causas e Consequências. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**, v. 1 n° 1, p. 20-36, IPH-UFRGS, 2004.

PIASAROLO, LENIN; RIGITANO, R. L. O.; GUERREIRO, MÁRIO CÉSAR. Influência da polaridade de pesticidas não iônicos sobre sua sorção em um Latossolo. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 6, p. 100-108, 2008.

PICCOLO, A.; CELANO, G.; ARIENZO, M. & MIRABELLA, A. Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. **J. Environ Sci. Health**, 6:1105-1115, 1994.

PINHEIRO, A. Un outil d'aide a la gestion de la pollution agricole : le modèle POLA. Toulouse, 1995. Tese de doutorado - Institut National Polytechnique de Toulouse/França.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. **Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo.** In: ALLEONI, L. R. F.; REGITANO, J. B. (Ed.). Apostila do simpósio sobre dinâmica de defensivos agrícolas no solo: aspectos práticos e ambientais. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, pp. 57-69, 2002.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELA V.L. Transformações do glifosato em latossolo vermelho sob plantio direto e convencional. **CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO**, 28, Londrina, 2001. Resumos... Londrina, RS: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2001. p.324.

PRIMEL, EDNEI GILBERTO et al. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 605-609, 2005.

QUEIROZ, GABRIELA MARINA POMPEO et al. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. **Quim. Nova**, Vol. 34, n° 2, 190-195, 2011.

REICHERT, J. M.; SUZUKI, L. E. A. S. & REINERT, D. J. Compactação do solo em sistemas agropecuários e florestais: identificação, efeitos, limites críticos e mitigação. In: CERETTA, C. A.; SILVA, L. S. & REICHERT, J. M. Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 5:49-134, 2007.

REUS, J. et al. Comparison and evaluation of eight pesticide environmental risk indicators developed in Europe and recommendations for future use. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 90, n. 2, p. 177-187, jun. 2002.

RICHARD, S.; MOSLEMI, S.; SIPAHUTAR, H.; BENACHOUR, N.; SERALINI, G. Differential effects of glyphosate and Roundup on human placental cells and aromatase. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 6, p. 716-720, 2005.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 3.ed. Londrina: IAPAR, 1995.

RODRIGUES, J. J. V. **Exudation of Glyphosate from treated vegetation and its implication in increasing yields in No-Till corn and soybeans.** Tese de doutorado. North Carolina State University, 110 p., 1979.

ROMANO, RENATA MARINO; ROMANO, MARCO AURÉLIO; OLIVEIRA, CLÁUDIO ALVARENGA DE. Glifosato como desregulador endócrino químico. **AMBIÊNCIA**, Vol. 5, n° 2. Paraná, 2009.

RUTHERFORD, J.C. **River Mixing**. John Wiley & Sons, Chichester, 1994.

SANCHES, SÉRGIO MARCOS; DE CAMPOS, SANDRO XAVIER; VIEIRA, ENY MARIA. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. Pesticidas: **R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 54, 2003.



SANTOS, C. A.; SILVA, R. M.; SRINIVASAN, V. S. **Análise das perdas de água e solo em diferentes coberturas superficiais no semiárido da Paraíba.** Revista Okara: Geografia em debate, v. 1, n. 1, p. 1-152, 2007.

SANTHI, C. et al. Validation of the swat model on a large river basin with point and nonpoint sources1 . **JAWRA Journal of the American Water Resources Association**, v. 37, n. 5, p. 1169-1188, 2001.

SANTOS, DILÉIA SANTANA dos; SPAROVEK, GERD. Sediment retention in an agriculture field by riparian forest in Goiatuba, Goiás state (Brazil). **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, vol.35, n.5, pp. 1811-1818, 2011.

SANTOS, LUCIANE GONÇALVES dos. Avaliação da dispersão atmosférica e da deposição úmida de agrotóxicos em Lucas do rio Verde. Cuiabá – MT, 2010. Dissertação de Mestrado - UFMT.

SARTORI, A. Avaliação da classificação hidrológica do solo para a determinação do excesso de chuva do método do serviço de conservação do solo dos Estados Unidos. Campinas, 2004. Dissertação de Mestrado (Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo) – Universidade Estadual de Campinas.

SATO, LUCAS MASSAYUKI; PERES, JOSÉ GEANINI; SOUZA, CLAUDINEI FONSECA. Avaliação dos modelos matemáticos para dimensionamento do bulbo molhado na irrigação por gotejamento. **Irriga**, v. 18, n. 1, 2012.

SCHLINDWEIN, S. L. Parametrização do transporte dispersivo de solutos em solos estruturados: heterogeneidade do meio, percurso de transporte e modelagem. **R. Bras. Ci. Solo**, 22:173-179, 1998.

SIEFERT, R. E.; LOZANO, S. J.; BRAZNER, J. C.; KNUTH, M. L. Littoral enclosures for aquatic field testing of pesticides: effects of chlorpyrifos on a natural system. **Entomological Society America**. Miscellaneous Publications nº 75, p. 57-73, 1989.

SIIMES, K.; RÄMÖ, S.; WELLING, L.; NIKUNEN, U.; LAITINEN, P.; **Agricultural Water Management**. 84, 53, 2006.

SILVA, ALESSANDRO GUERRA da; VANIN, ALISSON; FERNANDES, CAMILA PEREIRA CAIXETA; FERREIRA, WENDERSON SOUSA; RATTES, JUREMA FONSECA. Tratamento de sementes de sorgo com inseticidas. **Rev. bras. Sementes**, vol.33, nº.2, Londrina – PR, 2011.

SILVA, ALEX; KOMATSU, ROBERTA. Conceito dos 3R: um breve referencial para uma empresa sustentável. **Revista Interatividade**, p. 120-125, 2014.

SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F. (Ed.). **Agrotóxicos e ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 400 p. 2004.

SILVA, CELSO LUIZ da et al. Previsão ambiental da distribuição dos pesticidas aplicados na cultura do arroz. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 17, 2008.

SILVA, F. de A.S. e. **ASSISTAT versão 7.6 beta**. Campina Grande - PB: Assistência Estatística, Departamento de Engenharia Agrícola do CTRN - Universidade Federal de Campina Grande, Campus de Campina. Disponível em: <http://www.assistat.com>. Acesso em: 20 fev.2013.

ŠIMŮNEK, J. & VAN GENUCHTEN. **The HYDRUS-2D software package for simulating water flow and solute transport in twodimensional variably saturated media. Version 1.0**. IGWMC-TPS-53. Int. Ground Water Modeling Ctr., Colorado School of Mines, Golden. 1996.

ŠIMŮNEK, JIRÍ; VAN GENUCHTEN, MARTINUS TH; ŠEJNA, MIROSLAV. Development and applications of the HYDRUS and STANMOD software packages and related codes. **Vadose Zone Journal**, v. 7, n. 2, p. 587-600, 2008.

SOARES, MARCIO ROBERTO. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz 23/02/2005.

SOUZA, MARCOS A. de. **Qualidade da água na bacia hidrográfica do Ribeirão Pipiripau - DF, com ênfase na determinação de agrotóxicos**. Brasília: UnB\Unitau, 2005.

STEURBAUT, W. Instruments de mesure de l'utilisation de produits phytosanitaires dans un contexte de développement durable. **Biotechnol. Agron. Soc. Environ.** v.8, n.3, p.177–185. 2004.

TONI, LUÍS RM; DE SANTANA, HENRIQUE; ZAIA, DIMAS AM. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 829, 2006.

TORRES, E. & SARAIVA, O.F. **Camadas de impedimento mecânico do solo em sistemas agrícolas com a soja**. Londrina: Embrapa Soja, Circular Técnica 23, 1999. 58p.

TUCCI, C. E. M. **Escoamento superficial**. in Tucci, C.E.M. (org.) Hidrologia: ciência e aplicação 3º ed. Porto Alegre, RS: Editora da UFRGS/ABRH. p.391-441, 2004.

TUCCI, C. E. M. **Impactos da variabilidade climática e o Uso do solo sobre os recursos hídricos**. In: Fórum Brasileiro de Mudanças Climáticas – Câmara Temática de Recursos Hídricos, Brasília, maio 2002.

URICCHIO, V. F.; GIORDANO, R.; LOPEZ, N. A fuzzy knowledge-based decision support system for groundwater pollution risk evaluation. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 73, n. 3, p.189-197, nov. 2004.

USEPA. **Chemical Fate Half-Lives for Toxics Release Inventory (TRI) Cleicals**. SRC TR 98-008. <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/trichem.pdf>. Consulta realizada em 04/04/2013.

USEPA. **Drastic: a standardized system for evaluating groundwater pollution potential using hydrogeologic settings**. EPA/600/S2-85/O18, 1985. 6 p.

USEPA. **Food and environmental protection act**. USA, 1985. Disponível em <http://www.epa.gov/lawsregs/topics/#pest>. Consulta realizada em 18/03/2013.

USEPA. INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM - IRIS. **Glyphosate** (CASRN 1071-83-6).

VEIGA, MARCELO MOTTA; SILVA, DALTON MARCONDES; VEIGA, LILIAN BECHARA ELABRAS; FARIA, MAURO VELHO de CASTRO. **Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil**. Cad. Saúde Pública, vol.22 n°11. Rio de Janeiro-RJ, Nov. 2006.

VIGH, M.; DI GUARDO, A. **Predictive approaches for the evaluation of pesticide exposure**. In: VIGH, M.; FUNARI, E. (Ed.). Pesticide risk in groundwater. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. p.73-100.

VILLA, RICARDO D.; DE OLIVEIRA, ADRIANA P.; NOGUEIRA, RAQUEL F. PUPO. Avaliação dos parâmetros de solubilidade de Hildebrandt / Hansen na seleção de solventes para a extração de pesticidas organoclorados do solo. **Quim. Nova**, v. 34, n. 9, p. 1501-1506, 2011.

WALSH, L.P.; MCCORMICK, C.; MARTIN, C.; STOCCO, D.M. Roundup inhibits steroidogenesis by disrupting steroidogenic acute regulatory (StAR) protein expression. **Environmental Health Perspectives**, v. 108, n. 8, p. 769-776, 2000.

WAUCHOPE, R.D.; BUTTLER, A.G.; HORNSBY, P.W.M.; AUGUSTIJN-BECKERS, P.W.M.; BURT, J.P. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v.123, p. 1-164, 1992.

WAUCHOPE, R. D. Environmental risk assessment of pesticides: improving simulation model credibility. **Weed Technology**, p. 753-759, 1992.

WWF BRASIL. **Plantio direto**. Acesso em 22/03/2013. <http://www.wwf.org.br>.

YAMADA T.; CAMARGO P.R. **Efeitos do glifosato nas plantas: Implicações fisiológicas e agronômicas**. Informações agronômicas n° 119 – setembro, 2007.

ZAHM, F. Méthodes de diagnostic des exploitations agricoles et indicateurs: panorama et cas particuliers appliqués à l'évaluation des pratiques phytosanitaires. **Ing. Eau, Agric., Territ.** n. 33, p.13-34. 2003.

ZAK, J. C.; WILLIG, M. R.; MOORHEAD, D. L.; WILDMAN, H. G. Functional diversity of microbial communities: a quantitative approach. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 26, n. 9, p. 1101-1108, 1994.

ZILLI, JERRI ÉDSON et al. Diversidade microbiana como indicador de qualidade do solo. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v. 20, n. 3, p. 391-411, 2003.

**ANEXO**  
Planilha Excel Contendo os Dados da Pesquisa

**RESULTADOS ANALITICOS - ÁGUA DO ESCOAMENTO SUPERFICIAL - PARÂMETROS: GLIFOSATO, em mg/L ; TURBIDEZ, em NTU; PRECIPITAÇÃO, em mm.**

Composição do solo				Coleta 1 (18 Nov.)							
PONTO	Dist. Rio	% ARGILA	% SILTE	AMOSTRA	PRECIPITAÇÃO	DIAS PLANTIO	Dias após últ. Apl	GLIFOSATO	MÉDIA	TURBIDEZ	MÉDIA
SOLUÇÃO	(m)	-	-	P0-2	51	2	5	20500	-	-	-
P1	1250	20	2,5	P1A-1	51	2	5	1,4	1,4	120	96,0
				P1B-1				13		72	
P2	750	17,5	10	P2A-1	51	2	5	0,39	1,895	76	76,0
				P2B-1				3,4		304	
P3	250	15	15	P3A-1	51	2	5	3,6	3,6	43	76,0
				P3B-1				3,6		109	
PV	100	35	40	PVA-1	51	2	5	0,005	0,005	18	31,5
				PVB-1				0,005		45	
PR	0	-	-	PR-1	51	2	5	0,05	0,0275	227	129,5
				CAPTAÇÃO-1				0,005		32	
Med. 3P=	750,00	17,50	10,00					Med. 3P=	2,30	Med. 3P=	82,67

Coleta 2 (14 dez.)							
AMOSTRA	PRECIPITAÇÃO	DIAS PLANTIO	Dias após últ. Apl	GLIFOSATO	MÉDIA	TURBIDEZ	MÉDIA
P0-3	97	30	4	5390	-	-	-
P1A-2	97	30	4	0,01	0,01	30	18,5
P1B-2				0,01		7	
P2A-2	97	30	4	0,53	0,545	27	21,0
P2B-2				0,56		15	
P3A-2	97	30	4	0,06	0,055	10	8,0
P3B-2				0,05		6	
PVA-2	97	30	4	0,01	0,01	4	4,0
PVB-2				0,01		4	
PR-2	97	30	4	0,01	0,01	21	13,5
CAPTAÇÃO-2				0,01		6	
Med. 3P=				Med. 3P=	0,20	Med. 3P=	15,83

Coleta 3 (14 jan.)							
AMOSTRA	PRECIPITAÇÃO	DIAS PLANTIO	Dias após últ. Apl	GLIFOSATO	MÉDIA	TURBIDEZ	MÉDIA
-	224	60	35	-	-	-	-
P1A-3	224	60	35	0,13	0,13	12,7	7,45
P1B-3				0,7		2,2	
P2A-3	224	60	35	0,24	0,225	3,7	3,0
P2B-3				0,21		2,3	
P3A-3	224	60	35	0,13	0,135	0,9	1,3
P3B-3				0,14		1,7	
PVA-3	224	60	35	0,01	0,01	3,2	2,9
PVB-3				0,01		2,6	
PR-3	224	60	35	0,01	0,01	63	41
CAPTAÇÃO-3				0,01		19	
				Med. 3P=	0,16	Med. 3P=	3,92

PONTO	Valores médios de referência				
	Med. [Gli]	% da Calda	VMT Conama	Méd. Turb.	Méd. MO
SOLUÇÃO	12.130,00	100%	-	-	-
P1	0,513	0.0042%	N.A.	40,7	2,46
P2	0,888	0.0073%	N.A.	33,3	3,53
P3	1,263	0.0104%	N.A.	28,4	3,41
PV	0,008	0.0001%	N.A.	12,8	-
PR	0,016	0.0001%	0,065	61,3	-

Médias das variáveis por campanha de amostragem.							
Época	Dias Plant	Dias Aplic	Dose Glif.	Chuva Ac.	Turb.	[Gli]	Duncan [GLI]
1	2	5	31000	51	82,7	2,3	a
2	30	4	5390	97	15,8	0,2	b
3	60	35	0,1	224	3,9	0,16	b